VALTION MAATALOUSKOETOIMINNAN JULKAISUJA N:o 129

VILJELYSMAAN ORGAANISESTA FOSFORISTA

ARMI KAILA

SUMMARY:
ON THE ORGANIC PHOSPHORUS IN CULTIVATED SOILS.

HELSINKI 1948



VALTION MAATALOUSKOETOIMINNAN JULKAISUJA N:o 129

VILJELYSMAAN ORGAANISESTA FOSFORISTA

ARMI KAILA

SUMMARY:
ON THE ORGANIC PHOSPHORUS IN CULTIVATED SOILS.

HELSINKI 1948

Helsinki 1948. Valtioneuvoston kirjapaino.

Alkulause.

Tämä tutkimus on suoritettu Maatalouskoelaitoksen maanviljelyskemian ja -fysiikan osastolla sen toimintasuunnitelmaan kuuluvana työnä vuosina 1945—47.

Opettajalleni ja esimiehelleni professori PAULI TUORILALLE pyydän esittää parhaat kiitokseni työni aikana saamistani arvokkaista neuvoista ja viitteistä sekä hänen työhöni kohdistamastaan arvostelusta. Professori UNTO VARTIOVAARALLE olen syvästi kiitollinen jatkuvasta tuesta ja rohkaisusta, jota olen saanut osakseni opiskeluajastani alkaen ja tätäkin tutkimusta suorittaessani. Pyydän myös kiittää professori Vartiovaaraa siitä, että hän on järjestänyt minulle tilaisuuden tarvitsemieni Yliopiston mikrobiologisen laitoksen välineiden ja materiaalin käyttöön. Maatalous-metsätieteellisen tiedekunnan dekaanille, professori ERKKI KIVISELLE olen kiitollinen useista arvokkaista huomautuksista. Veljeäni, tohtori ESKO KAILAA kiitän eräissä työni matemaattisissa kohdissa saamastani avusta.

Tikkurilassa, lokakuun 12 p:nä 1947.

Armi Kaila.

Sisällys.

Sivu

1. **Johdanto** 7
2. **Tutkimusaineisto** 8
3. **Analyysimenetelmät** 10
   a. Fosfaatin määrittäminen 10
   b. Orgaanisen fosforin määrittäminen 17
   c. Maan orgaanisen fosforin kokonaismäärä 19
4. **Viljelysmaan orgaanisesta fosforikompleksista** 24
   a. Viljelysmaittemme orgaanisen fosforin kokonaismäärästä 24
   b. Orgaanisen fosforin määrään vaikuttavista tekijöistä 27
   c. Eräitä havaintoja orgaanisen fosforikompleksin ominaisuuksista ja kokoonpanosta 35
5. **Maan orgaanisen fosforikompleksin muodostumisesta** 38
   a. Maan orgaanisen fosforin lähteistä 39
   b. Orgaanisen fosforikompleksin muodostumiseen vaikuttavista tekijöistä 46
   c. Humifioitumisen aikana tapahtuvista fosforiyhdistysten muutoksista 51
   d. Fytiinin kerääntymisestä maahan 54
   e. Hajoittajakasvuston vaikutuksesta humifioituvan aineksen fosforin muutoksiin 57
6. **Maan orgaanisen fosforin mineraloitumisesta** 61
7. **Maan veteenliukenevasta orgaanisesta fosforista** 69
   a. Maan orgaanisen fosforin liukenemisesta veteen 69
   b. Vesiuutteen orgaanisen fosforin kokoonpanosta ja ominaisuuksista .. 77
   c. Maan veteenliukeneva orgaaninen fosfori mikrobien toiminnan tuloksena 79
   d. Vesiuutteen orgaaninen fosfori mikrobien toiminnan kohteena 83
   e. Maan veteenliukeneva orgaaninen fosfori kasvien ravintona 88
8. **Eräät lannoituksen tarpeen määrityksessä käytetyt uuttonesteet maan orgaanisen fosforin liuottajina** 91
   a. Laimea kivennäishappo 91
   b. Sitruunahappo 96
   c. Egnérin laktaattipuskuri 101
9. **Yhteenveto** 103

Kirjallisuusluettelo 107

Summary 114

1. Johdanto.

Jo viime vuosisadan loppupuolella kiinnitettiin huomiota siihen, että osa maaperän fosforista on orgaanisen aineksen yhteydessä, jopa suorastaan orgaanisina yhdistyksinä (EGGERTZ 1888, EGGERTZ ja NILSON 1889, SCHMOEGER 1896, NANNES 1899). Tätä kysymystä on tutkittu paljon, mutta lähinnä analyyttisten vaikeuksien takia on päästy vain hitaasti eteenpäin. Sen vuoksi on todettava, että useiden vuosikymmenien aikana suoritetusta työstä huolimatta on toistaiseksi verraten vähän varmoja tietoja maan orgaanisen fosforikompleksin kokoonpanosta, ominaisuuksista ja merkityksestä.

Kirjallisuudessa esitettyjen tulosten perusteella 20—50 % kivennäismaiden ja 60—90 % turvemaiden fosforista on orgaanisina yhdistyksinä (POTTER ja BENTON 1916, SCHOLLENBERGER 1920, AUTEN 1922, KURTSCHATOW ja PIL 1935, VINCENT 1938, DICKMAN ja DE TURK 1938, DEAN 1938, WRENSHALL ja DYER 1939, WRENSHALL, DYER ja SMITH 1940, SALONEN 1941 ja 1946, DAMSGAARD-SØRENSEN 1946). Aikaisemmin vallinneen käsityksen mukaan tämä orgaaninen fosfori on etupäässä nukleiinihappoja ja niiden johdannaisia (SCHMOEGER 1896, ASO 1904, SHOREY 1913, SCHREINER 1923, KURTSCHATOW ja PIL 1935), uusimmissa tutkimuksissa pidetään fytiiniä ja inositolifosfaatteja ainakin yhtä tärkeinä (YOSHIDA 1940, DYER, WRENSHALL ja SMITH 1940, BOWER 1945). Fosfatidien osuus on hyvin pieni, mutta niitäkin on osoitettu olevan maassa (ASO 1904, STOKLASA 1911, KURTSCHATOW ja PIL 1935, SOKOLOV 1945). Toisaalta on viitattu siihen, että kaikki tunnetut orgaaniset fosforiyhdistykset ovat helposti hydrolysoituvia, ja väitetty, ettei näitä voi esiintyä maassa, vaan kyseessä on Ca:n, Mg:n tai jonkin muun kationin välityksellä orgaaniseen ainekseen sitoutunut epäorgaaninen fosforihappo (AUTEN 1923, CHAMINADE 1944).

On oletettu, että kasvinjätteiden ja mikrobiaineksen vielä hajaantumattomat ja eri hajaantumisasteilla olevat orgaaniset fosforiyhdistykset muodostavat maan orgaanisen fosforikompleksin (ASO 1904, SCHREINER 1923, SALONEN 1941). Onpa väitetty, että maasta eristetty orgaaninen fosfori olisi suurimmaksi osaksi tai kokonaan elävistä bakteereista tai alkueläimistä uuttuneita yhdistyksiä (GORTNER ja SHAW 1917). Eräät tutkimukset taas viittaavat siihen, että vaikka maassa on aina myös kasvi- ja mikrobiaineksen labileja fosforiyhdistyksiä, toisenlaiset, vaikeasti hajaantuvat aineet muodostavat kuitenkin varsinaisen orgaanisen fosforikompleksin, joka on näin ollen suurimmaksi osaksi kasveille hyödytöntä

(Dyer ja Wrenshall 1941 b). Myös orgaanisen fosforin suuri määrä osoittaa sen olevan vaikeasti mineraloituvaa (Schollenberger 1920). Tästä huolimatta toiset pitävät mahdollisena, että se vähitellen pilkkoutuen ja hydrolysoituen muodostaa hitaasti, mutta jatkuvasti kasveille käyttökelpoiseksi muuttuvan fosforin varaston (Eggertz 1888, Wrenshall ja Mc Kibbin 1938, Bray ja Kurtz 1945, Salonen 1946).

Maan orgaanisen fosforin merkitystä kasvien ravintona on tutkittu suoranaisesti hyvin vähän (Pierre ja Parker 1927). Sen sijaan on suoritettu paljon kokeita erilaisilla orgaanisilla fosforivalmisteilla ja -lannoitteilla ja todettu, että kasvit voivat käyttää mm. glyseriini- ja sokerifosfaattien, fytiinin, lesitiinin ja nukleiinihappojen fosforia (Stoklasa 1895, Mitsuta 1909, Rose 1912, Aso ja Yoshida 1909, Whiting ja Heck 1926, Heck ja Whiting 1927, Neubauer 1933, Sauerlandt 1934, Spencer ja Willhite 1944). Yleensä otaksutaan, että orgaaniset fosforiyhdistykset ovat käyttökelpoisia, mikäli ne mineraloituvat kyllin nopeasti maassa. Steriliviljelmin on kuitenkin osoitettu, että kasvit kykenevät ottamaan lesitiiniä, fytiiniä, nukleiinihappoja, glyseriini- ja sokerifosfaatteja sellaisenaan (Schulow 1913, Tanaka 1931, Weissflog ja Mengdehl 1933).

Maan helposti liukenevaa orgaanista fosforia on toistaiseksi tutkittu hyvin vähän. Suuri osa, keskim. 84 % maanesteen ja 40 % maan vesiuutteen (1 : 5) fosforista saattaa olla orgaanista, kuitenkin sellaista, jota kasvit eivät voi käyttää hyväkseen (Pierre ja Parker 1927).

Lannoituksen tarpeen määritysmenetelmissä ei tähän asti ole kiinnitetty huomiota mahdolliseen orgaanisen fosforin liukenemiseen, vaan käytetty milloin uuttuneen epäorgaanisen, milloin kokonaisfosforin määriä arvosteluperusteena.

Seuraavan tutkimuksen tarkoituksena on selvittää Suomen viljelysmaiden orgaanisen fosforin ominaisuuksia ja merkitystä. Siinä ei ole yritetty eristää ja identifioida erilaisia maan fosforiyhdistyksiä, vaan kompleksia on käsitelty kokonaisuutena. Sen suuruuteen vaikuttavia tekijöitä, muodostumista ja mineraloitumista on tutkittu lähinnä mikrobiologian kannalta, koska on selvää, että orgaaninen fosfori, samoin kuin maan muu orgaaninen aines, on sekä mikrobien toiminnan kohteena että tuloksena. Erityisesti on myös kiinnitetty huomiota orgaanisen fosforikompleksin helposti liukenevaan osaan.

2. Tutkimusaineisto.

Varsinainen tutkimusaineisto käsitti 12 eri maalajeja edustavaa näytettä. Koska pohjamaassa on yleensä mitättömän vähän orgaanista fosforia (Salonen 1941, 1946), otettiin näytteet ainoastaan kyntökerroksesta. Kivennäislannoitukseen ei kiinnitetty huomiota, mutta koetettiin välttää äskettäin karjanlantaa saaneita maita.

Maanäytteet saivat kuivua ilmakuiviksi, hienonnettiin, seulottiin 1 mm:n seulalla ja säilytettiin puulaatikoissa laboratoriossa. Taulukossa 1 on tietoja koemaitten ominaisuuksista. Tilavuuspaino määritettiin Egnérin (1932) laitteella, kuiva-aine kuumentaen tunnin ajan kuivauskaapissa 130° C:ssa ja pH elektrometrisesti vesilietoksesta (1 : 4). Orgaanisen hiilen määritykseen käytettiin Altenin ym. (1935) märkäpolttoa ja humus laskettiin kertoimena 1.724. Kokonaistyppi saatiin Kjeldahl-poltolla ja vaihtuva kalkki Maatalouskoelaitoksella kehitetyllä menetelmällä (Tuorila 1945).

Kuten taulukko 1:n arvot osoittavat, koemaat edustavat yleensä Etelä-Suomen hyvin viljeltyjä peltoja ja antavat liian positiivisen kuvan viljelysmaistamme, etenkin rahkasoistamme. Sen vuoksi käytettiin näiden lisäksi tutkimuksessa sataa eri puolilta maata olevaa paikallisten lannoituskokeiden näytettä vuosilta 1924—35. Orgaanisen fosforin mineraloitumiskysymystä selvitettiin myös kahdeksan kalkitus- tai kalkitus- ja lannoituskokeen maanäytteillä (Tuorila ym. 1939).

Analyysitulokset on laskettu ilmakuivaa maata kohden. Fosforin arvot on ilmoitettu eräitä poikkeuksia lukuunottamatta P_2O_5:na, koska tämä merkitsemistapa on vielä yleinen maamme sekä monien muiden maiden koetoiminnan julkaisuissa ja koska fosfori esiintyy myös useimmissa orgaanisissa yhdistyksissä tällä hapetusasteella.

Taulukko 1. Maanäytteet.

Table 1. Soil samples.

Näyte ja maalaji *Number of sample and soil*	Paikkakunta *Place*	Viljelyskasvi *Plant*	Til. paino *Weight of vol.*	Kuiva-aine % *Dry matter*	Org. C %	Humus %	N ‰	C/N	pH	Vaiht. $CaCO_3$ *Exchangeable $CaCO_3$* kg/ha
1. Hiekka *Sand*	Tikkurila	Peruna *Potato*	1.53	98.6	1.68	2.90	1.29	13.0	6.15	6 060
2. Hieta *Silt*	Käpylä	»	1.18	97.4	3.29	5.67	2.44	13.5	5.80	7 000
3. Jäykkä savi *Heavy clay*	Tikkurila	Kesanto *Fallow*	1.25	95.3	2.75	4.74	2.72	10.1	5.95	23 600
4. Hietasavi *Silt clay*	Käpylä	Heinä *Hay*	1.15	95.7	2.88	4.96	2.52	11.4	5.90	15 800
5. Kevyt savi *Light clay*	Pukinmäki	Kesanto *Fallow*	1.24	96.5	3.60	6.21	3.04	11.8	6.50	15 400
6. Urpasavi *Muddy clay*	Tapanila	Ruis *Rye*	0.96	94.6	7.54	13.0	4.64	16.3	4.65	5 520
7. Lieju *Mud*	Munkkiniemi	Peruna *Potato*	0.92	94.9	5.51	9.50	5.04	10.9	5.25	12 500
8. Hiekkamulta *Sandy mull*	Karjalohja	Heinä *Hay*	1.19	94.8	5.75	9.91	5.04	11.4	6.20	20 600
9. Mutasuoturve *Swamp peat*	Tikkurila	Peruna *Potato*	0.63	89.0	30.6	52.8	16.2	18.9	4.55	12 950
10. Mutasuoturve *Swamp peat*	Leteensuo	Heinä *Hay*	0.52	81.3	39.4	68.0	25.6	15.4	4.45	19 150
11. Rahkaturve *Bog peat*	Huopalahti	Kaura *Oat*	0.67	86.6	26.6	45.8	16.0	16.6	5.50	18 720
12. Rahkaturve *Bog peat*	Käpylä	»	0.61	85.3	30.5	52.6	16.8	18.2	5.04	14 470

3. Analyysimenetelmät.

a. *Fosfaatin määrittäminen.*

Epäorganaaninen fosfaatti määritettiin molybdenisini-reaktioon perustuvalla kolorimetrisella menetelmällä, joka nojautui DENIGÈSin (1920) esittämään, mutta poikkesi siitä, samoin kuin esimerkiksi ATKINSin (1924), PARKERin ja FUDGEn (1927), TRUOGin ja MEYERin (1929), SAARISEN (1932), TISCHERin (1934) ja SALOSEN (1941) käyttämistä muunnelmista reagenssien väkevyydessä ja määrässä. Menetelmää kehitettäessä pidettiin silmällä toisaalta, että se olisi herkkä laimeitten fosfaattiliuosten kohdalla, ja toisaalta, että muodostunut väri olisi mahdollisimman pysyvä. Reagenssit, joihin kokeiluissa päädyttiin, osoittautuivat tutkimuksen aikana verrattain tyydyttäviksi.

Tutkittavia liuoksia ei neutraloitu ennen reagenssien lisäämistä, vaan sekä tutkittavien että vertailuliuosten happamuus järjestettiin 2/3-normaaliseksi H_2SO_4:n suhteen. Näin meneteltiin sen vuoksi, että kokonaisfosforin määritystä varten uutteiden haihdutusjäännöksen tuhkaa oli keitettävä hapossa, jotta polton aikana meta- ja pyrofosfaatiksi muuttunut fosforihappo saataisiin ortomuotoon. Happamen liuoksen neutraloiminen olisi tuonut vieraita ioneja, jotka olisivat häirinneet värin muodostumista ja vaatineet vastaavan suolalisäyksen vertailuliuoksiin. Sen sijaan tietyn happoisuuden järjestäminen uutteeseen kävi verraten helposti, sillä ei tarvinnut pelätä rikkihapon haihtuvan vesihauteen lämpötiloissa ja, mikäli näytti tarpeelliselta, uutteen happoisuus voitiin tarkistaa titraamalla.

Reagenssit. Molybdaattireagenssi sisälsi 14 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\ H_2O$ litrassa 1.0-n H_2SO_4 : a. Pelkistimenä käytettiin $SnCl_2$-liuosta, joka oli valmistettu liuottamalla 100 mg tinapaperia 1 ml:aan väk. suolahappoa ja liuos laimennettu 10 ml:ksi. Se oli 0.2-normaalista $Sn^{\cdot\cdot}$:n ja 1.1-normaalista HCl:n suhteen. $SnCl_2$-reagenssia valmistettiin vain päivän käyttöä varten.

Vertailuliuoksina oli sarja rikkihapon suhteen 2/3-normaalisia KH_2PO_4:n liuoksia, joissa oli 0—1.4 mg P_2O_5/l.

Värin kehittäminen suoritettiin mittaamalla dekantoimislaseihin 5—25 ml tutkittavaa liuosta, joka laimennettiin 30 ml:ksi sellaisella rikkihapolla, että lopullinen happoisuus tuli olemaan 2/3-normaalinen. Automaattipipetistä lisättiin 5 ml molybdaattireagenssia ja sekoitettiin. Kun koko tutkittava sarja vertailuliuoksineen, joita mitattiin myös 30 ml, oli valmiina, suoritettiin pelkistäminen oletetussa P_2O_5:n väkevyysjärjestyksessä lisäämällä byretistä 0.5 ml $SnCl_2$-reagenssia, ja sekoitettiin huolellisesti ravistamalla. Värinvertailu voitiin aloittaa heti sarjan värjäyksen jälkeen, jos ensimmäisen liuoksen pelkistämisestä oli kulunut ainakin 10 min.

Pelkistettävä liuos sisälsi ammoniummolybdaattia 2 g/l ja oli 0.7-normaalista rikkihapon suhteen. Tämä happamuus ei ole ammoniummolybdaatin väkevyyteen verrattuna riittävä estämään täydellisesti molybdenisinen muodostumista ilman fosforihapon läsnäoloa. Käytännössä tämä teoreettinen epäkohta ei kuitenkaan haitannut eikä niin ollen pidetty tarpeellisena muuttaa molybdaatin ja hapon määrien suhdetta, etenkin, kun tämä suhde oli valittu sen perusteella, että pienet epätarkkuudet reagenssien mittauksessa häiritsivät mahdollisimman vähän.

Värin intensiteetin vertailut suoritettiin LANGEn kolorimetrilla, jolla voidaan nopeasti ja objektiivisesti mitata tutkittavan liuoksen valonpidättäminen syntyvän valosähkövirran voimakkuuden perusteella. Kolorimetrissa, jota käytettiin, oli ainoastaan tasajakoinen 100-osainen absorptioasteikko. Kolorimetrin herkkyys oli järjestetty sellaiseksi, että 1 asteikon osa vastasi 1 %:n valonpidätystä. Asteikon osien kymmenesosat luettiin arvioiden. Liuosten pienten värinvivahduserojen eliminoimiseksi käytettiin punaisia RG 2-lasisia värinsuodattimia. Kolorimetri oli kytketty 130 voltin akkumulaattorivirtaan.

Kolorimetrin tarkkuutta tutkittiin mittaamalla kymmenen rinnakkaismäärityksen sarjoja kuudella eri väkevällä metyylisinen vesiliuoksella. Kunkin sarjan lukemat poikkesivat toisistaan enintään 0.1:llä, joten koneen virheet olivat mitättömiä muitten kyseeseen tulevien virheitten rinnalla.

Liuosten fosfaatinväkevyyden laskemisessa käytettiin absorption arvojen, a, asemesta vastaavia ekstinktion arvoja $x = \log \frac{1}{1-a}$. Koska näissä mittauksissa käytettiin samaa kyvettiä, pidättävän nestekerroksen paksuus pysyi vakiona ja LAMBERT-BEERin lain mukaan ekstinktio oli siis ainoastaan liuoksen väkevyydestä riippuvainen. Kuhunkin mittaussarjaan oli liitetty tunnettujen P_2O_5-liuosten muodostama vertailusarja, jonka avulla laskettiin P_2O_5-väkevyyden, y, ja ekstinktion arvojen välisen yhtälön, $y = mx + b$, vakiot m ja b pienimmän neliösumman menetelmää käyttäen. Jos kunkin mittaussarjan vertailuliuosten lukumäärää merkitään n:llä, ovat vakiot

$$m = \frac{n\,\Sigma xy - \Sigma x \Sigma y}{n\,\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2} \quad \text{ja} \quad b = \frac{\Sigma x^2 \Sigma y - \Sigma x\, \Sigma xy}{n\,\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2}.$$

Menetelmän tarkkuus. Tällä fosfaatin määritysmenetelmällä saavutettavaa tarkkuutta tutkittiin mittaamalla 15 kymmenen rinnakkaismäärityksen sarjaa vertailuliuoksilla, joiden väkevyys oli 0—1.4 mg P_2O_5/l. Tällöin tuli otetuksi huomioon tutkittavan liuoksen ja reagenssien mittauksessa sattuvat virheet sekä kolorimetrin mittaustarkkuus. Koko aineistosta laskettiin absorption arvojen keskivirhe, s (a), kaavan

$$s(a) = \sqrt{\frac{\Sigma (n_k - 1) s_k^2}{n - k}}$$

mukaan, jossa n on mittausten, k rinnakkaismääritysten, ja n_k k:nnen sarjan mittausten lukumäärä sekä s_k vastaava keskivirhe. Saatiin s (a) = 0.0016. Ekstinktio $x = -\frac{1}{1-a}$, josta saadaan derivoimalla ekstinktion virheeksi likim. $|\Delta x| = 0.434 \cdot \frac{1}{1-a} \cdot |\Delta a|$, jossa Δa on absorption virhe. Kun mitattavien liuosten fosfaatinväkevyys oli 0—1.4 mg P_2O_5/l, absorption arvot vaihtelivat 0.02—0.70, vastaavat ekstinktion arvot olivat 0.009—0.500, ja, jos edellä saadun perusteella merkitään $|\Delta a|$ = 0.0016, ekstinktion itseisarvon virhe tulee olemaan 0.0007—0.0023. P_2O_5-arvon virhe $|\Delta y| = m \cdot |\Delta x|$. Koska kaikissa tutkimuksen yhteydessä suoritetuissa mittauksissa m = 3.75, myös P_2O_5-arvon virhe $|\Delta y| = 3.75 \cdot |\Delta x|$, eli kyseessä olevissa väkevyyksissä enintään 0.003—0.008 mg P_2O_5/l. Nämä Δy:n arvot edustavat eräänlaista keskivirhettä ja ilmoittavat siis, että oikea arvo on noin 95 %:n todennäköisyydellä välillä ($y - 2\Delta y$, $y + 2\Delta y$). Tämän perusteella ja kun määrityksissä suoritettiin vähintään kaksi rinnakkaismittausta sekä uusinnat, mikäli lukemat erosivat toisistaan enemmän kuin 0.4:llä, voitiin mittausvirhettä pitää puhtaitten KH_2PO_4-liuosten kohdalla yleensä pienempänä kuin 0.01 mg P_2O_5/l.

Ajan vaikutus mittaustulosten tarkkuuteen. Kolorimetrisen fosfaatin määrityksen eräänä heikkona kohtana on, että liuoksen väri ei ole pysyväinen, vaan saavutettuaan verrattain nopeasti maksimi-intensiteettinsä rupeaa vaalenemaan. Ajan vaikutuksen selvittämiseksi suoritettiin 12:n vertailuliuoksen sarjalla mittauksia tunnin kuluessa muutaman minuutin väliajoin. Värin intensiteetti pysyi laimeissa liuoksissa (0—0.4 mg P_2O_5/l) käytännöllisesti katsoen muuttumattomana 10 ja 40 min:n välillä pelkistämisestä lukien, laimeimmat jopa tuntiin asti. Liuokset, joissa oli 0.6—1.0 mg P_2O_5/l, alkoivat vaalentua 35 min:n kuluttua pysyttyään 10 min:sta asti yhtä muuttumattomina kuin laimeat liuokset. Kun P_2O_5:a oli 1.2—2.0 mg/l, maksimi-intensiteetti säilyi vain 25 min:iin ja väri vaaleni sen jälkeen sitä nopeammin, mitä enemmän fosforia liuoksessa oli. Mittaussarjat sisälsivät yleensä 30—60 jäsentä, ja kun pelkistykset suoritettiin noin 20 sek:n väliajoin, pelkistyksestä mittaukseen kulunut aika tuli olemaan 10—20 min, eikä siis tarvinnut pelätä, että aikaerot olisivat päässeet aiheuttamaan määritysvirheitä.

Mittaussysteemi on myös herkin 10—25 min:n kuluttua värjäyksestä. Kun näet laskettiin kunkin vertailuliuossarjan antama ekstinktiosuoran yhtälö y = mx + b, todettiin m:n arvon olevan pienin 10—25 min:n sarjoissa ja sen jälkeen jatkuvasti kasvavan. Saman johtopäätöksen voi

myös tehdä suoraan sen nojalla, että väkevämmät liuokset vaalenevat 25 min:n kuluttua nopeammin kuin laimeat ja asteikon laajuus siis pienenee.

Häiritsevät tekijät. Fosfori-molybdenihappo-kompleksin pelkistyminen kolloidiseksi molybdenisineksi on erittäin herkkä tasapainoreaktio, johon liuoksen vieraat ainekset saattavat jo pieninä määrinä vaikuttaa. Reaktion luonnetta ja häiritseviä tekijöitä on selvitetty useissa tutkimuksissa (TRUOG ja MEYER 1929, CHAPMAN 1932, TISCHER 1934, HEIN, BURAWOY ja SCHWEDLER 1936, SMITH ym. 1939, SALONEN 1941). Koska menetelmä, jolla fosfaatti määritettiin, erosi jonkin verran edellämainituissa tutkimuksissa käytetyistä, oli tarpeen tarkistaa tuloksia tärkeimpien tämän työn puitteissa kysymykseen tulevien virhelähteiden kohdalta.

Varsinaiseen määritykseen liittyvinä virhelähteinä mainitaan kirjallisuudessa $SnCl_2$-liuoksen $Sn^{\cdot\cdot}$:n hapettuminen $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$:ksi, joka heikentää reagenssin pelkistystehoa, sekä lämpötilan vaihtelut, etenkin, jos liuoksessa on elektrolyyttejä (TISCHER 1934, s. 214, SMITH ym. 1939, s. 186). Koska kunkin sarjan yhteydessä mitattiin samoissa olosuhteissa ja samoilla reagensseilla värjätty vertailuliuosten sarja, nämä virheet voitanee jättää huomiotta. Tutkittavien liuosten H-ioniväkevyys todettiin jo menetelmää kehitettäessä oleelliseksi tekijäksi. Lisäämällä tarvittavat, helposti laskettavissa olevat määrät rikkihappoa ja suorittamalla tarkistustitrauksia voitiin eliminoida happamuuserojen aiheuttamat virheet. Maasta ei liukene elektrolyyttejä niin paljon, että ne vaikuttaisivat tutkittavan liuoksen happoisuuteen.

Maan vesiuutteissa tai maanesteessä ei ATKINSin (1924, s. 194) eikä PARKERin (1925, s. 151) tutkimusten mukaan esiinny mitään epäorgaanisia suoloja niin väkevinä, että ne häiritsisivät fosfaatin määritystä. Sen sijaan on mahdollista, että liuennut orgaaninen aines haittaa, paitsi tekemällä uutteet värillisiksi, myös sisältämiensä hapettavien ja pelkistävien yhdistysten takia. Kun tutkittiin orgaanisen aineksen vaikutusta liuoksessa olevan epäorgaanisen fosfaatin värjäytymiseen lisäämällä eri väkeviin turvemaan vesiuutteisiin tunnetut määrät fosfaattia, saatiin seuraavat tulokset:

Lisätty P_2O_5 mg/l	Mitattu P_2O_5 mg/l a	b	c
0	0.09	0.21	0.33
0.20	0.29	0.41	0.51
0.60	0.69	0.82	0.93
1.00	1.10	1.22	1.33

Maan vesiuutteen orgaaninen aines ei siis häiritse epäorgaanisen fosfaatin värjäytymistä.

Orgaanisen aineksen antaman värin vaikutusta selvitettiin suorittamalla mittauksia värillisten uutteiden eri laimennuksista. Samalla mitattiin kunkin liuoksen oman värin aiheuttama valon pidätys pelkistämättö-

mistä liuoksista ja tämän avulla laskettiin korjatut arvot. Uute a oli saatu keittämällä turvemaata ja se oli paljon tummempi kuin vesiuutteet yleensä. uute b oli valmistettu huiskuttamalla turvemaata vedessä huoneen lämpötilassa.

Laimennus ml:a 30 ml:ksi	a			b	
	Oma valonpidätys %	P_2O_5 mg/l suoraan	Korjattuna	Oma valonpidätys %	P_2O_5 mg/l suoraan
25	3.0	2.35	2.12	0.7	0.94
20	2.2	2.30	2.13	0.6	0.94
15	1.9	2.29	2.14	0.5	0.94
10	1.4	2.27	2.13	0.4	0.94
5	1.0	2.25	2.13		
3	0.7	2.15	2.13		

Värillinen orgaaninen aines ei siis häiritse fosfaatin määritystä, jos liuoksen oma valonpidätys on alle 0.7 %. Mikäli liuos on tummempaa, pelkistämättömän liuoksen absorption arvo on vähennettävä lukemasta tai mittaus on suoritettava kompensaatiota käyttäen. Uutteen värin poistaminen bromikäsittelyllä tai jollain muulla hapettimella ei tule kysymykseen, sillä siten joutuu liuokseen häiritseviä ioneja ja sitäpaitsi osa orgaanisesta fosforista muuttuu epäorgaaniseksi. Esim. hapettaminen bromivedellä ja bromin ylimäärän haihduttaminen happamesta liuoksesta vesihauteella lisäsi eri maauutteiden epäorgaanisen fosfaatin arvoja 6—26 %. Liuokset olivat miltei värittömiä, joten ilman käsittelyä saatuja vertailuarvoja voitiin pitää oikeina. Laimentaminen on yksinkertaisin värin vaalentamiskeino, kunhan liuoksessa vain on riittävästi epäorgaanista fosfaattia.

Kirjallisuudessa esiintyvien tietojen mukaan maasta ei liukene happouutoissakaan juuri muita häiritseviä ioneja kuin $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ siinä määrin, että niiden vaikutus tuntuisi mittausta varten laimennetuissa liuoksissa. Mahdollisena virhelähteenä mainitaan myös silikaatti-ioni, joka voi muodostaa molybdenihapon kanssa sinistä silikomolybdaattia (Chapman 1932, s. 127), mutta sekään ei pääse häiritsemään, jos liuoksen happamuus on riittävän suuri. Truogin ja Meyerin (1929, s. 136) mukaan jo 0.4-normaalinen happo estää silikomolybdaatin syntymisen: tässä menetelmässä pelkistettävä liuos oli 0.7-normaalista.

Ferriraudan haitallinen vaikutus johtuu siitä, että liuokseen on tullut sen mukana systeemi $Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + e$, joka häiritsee fosforimolybdenikompleksien sekä $Sn^{\cdot\cdot}$- ja $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-ionien muodostamien hapetus-pelkistyssysteemien normaalia tasapainoa (Tischer 1934, s. 219). Truogin ja Meyerin (1929, s. 138) mukaan tämä ilmenee värin kehityksen hidastumisena, mutta suoritetut tutkimukset osoittivat, että ainakin tässä menetelmässä ferrirauta kohottaa aluksi värin intensiteettiä ja aiheuttaa sitten

hyvin nopeata vaalentumista. Kun liuoksessa on paljon ferri-ioneja, vaalentuminen on niin voimakasta, että tavallista tummempaa alkuväriä ei voida havaita: 80 mekv. $Fe_2(SO_4)_3$/l vaalensi värin jo 5 min:ssa sellaiseksi, että se vastasi 0 mg P_2O_5/l, vaikka liuoksessa oli 0.6 mg P_2O_5/l. Ferriraudan häiritsevä vaikutus todettiin sitä suuremmaksi, mitä enemmän liuoksessa oli fosforia. Saman havainnon ovat tehneet myös esim. SMITH ym. (1939, s. 187). Ilmiö onkin helposti ymmärrettävissä: pienempi fosforimolybdenihapon määrä tarvitsee vähemmän stannokloridia pelkistyäkseen, joten siitä riittää enemmän ferri-ionien pelkistämiseen. Näin ollen ei voida esittää häiriötä aiheuttavaa ferriraudan minimimäärää vain yhdellä arvolla. Todettiin esimerkiksi, että 10 mg $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$/l ferrisulfaattina ei häiritse määritystä, jos liuoksessa on vain 0.2 mg P_2O_5/l, kun taas jo 4 mg $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$/l häiritsee, jos liuoksessa on 1 mg P_2O_5/l. Tämän perusteella SMITHin ym. (1939, s. 187) suosittama liuoksen laimentaminen oli useassa tapauksessa käyttökelpoinen keino ferriraudan aiheuttamien häiriöiden välttämiseksi. Mikäli uutteissa oli rautaa niin paljon, ettei laimentaminen auttanut, poistettiin se elektrolyyttisesti käyttäen WARDin (1933) menetelmää SALOSEN (1941, s. 13) esittämässä muodossa. Ferriraudan pelkistäminen ferroraudaksi tai sitominen indifferentiksi kompleksiyhdistykseksi ei tule kysymykseen, koska reagenssien mukana tulee vieraita ioneja liuokseen ja $Fe^{\cdot\cdot}$-ionitkin vaikuttavat jossain määrin värin muodostumiseen. Kun fosfaattiliuoksessa oli ferrorautaa, värin intensiteetti saavutti 5 min:ssa maksimin, joka oli jonkin verran pienempi kuin puhtaissa liuoksissa. Sen jälkeen väri vaaleni, kunnes 15 min:n kuluttua pysyi muuttumatta ainakin 50 min:iin asti, koko ajan vertailuliuosta vaaleampana. TISCHER, joka on todennut saman ilmiön, selittää, ettei ferrorauta sinänsä vaikuta, vaan syynä on hapetus-pelkistyssysteemissä syntyvä ferrirauta.

Kun uuttonesteenä käytettiin elektrolyyttien liuoksia tai kun uutteita käsiteltiin erilaisilla reagensseilla, saattoi tutkittavissa liuoksissa olla vieraita ioneja niin paljon, että ne häiritsivät fosfaatin määritystä. Epäorgaanisista anioneista tulivat tällöin kysymykseen lähinnä Cl- ja NO_3-ionit, orgaanisista sitraatti- ja laktaatti-ionit.

Cl- ja NO_3-ionien vaikutusta tutkittiin vaihtamalla osa mitattaviin liuoksiin lisättävästä rikkihaposta ekvivalenttiin määrään suolahappoa tai typpihappoa. Todettiin, että Cl' kohottaa värin intensiteetin nopeasti maksimiin, joka on huomattavasti normaalia suurempi, mutta väri alkaa vaalentua verrattain tasaisesti ja hitaasti jo 5 min:n kuluttua pelkistyksestä. Tämä ilmiö oli selvästi havaittavissa, kun liuos oli 0.3-normaalinen HCl:n suhteen, 0.1-normaalisessa värin intensiteetti oli vielä aluksi tavallista suurempi, mutta vaaleneminen alkoi vasta 20 min:n kuluttua. 0.03-normaalisena HCl ei häirinnyt tavallisissa aikarajoissa suoritettua mittausta.

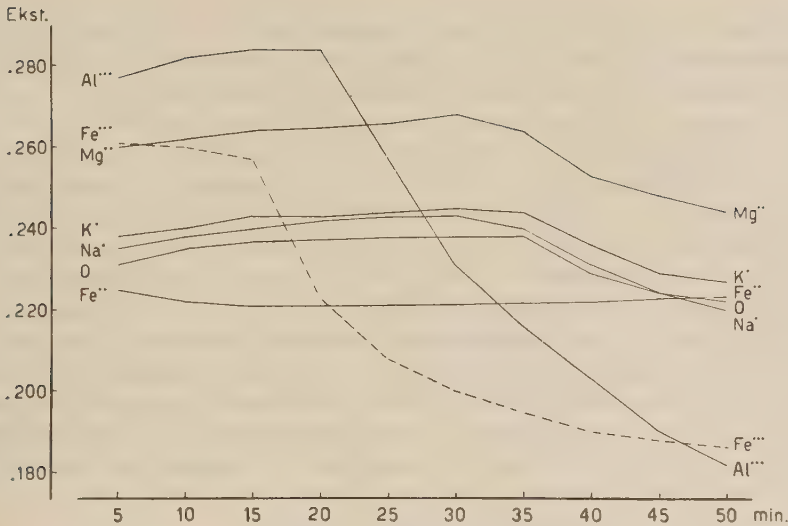
NO_3' näyttää jossain määrin estävän värin muodostumista, mutta häiritsee paljon enemmän tehokkaalla vaalentamiskyvyllään. Kun liuos oli 0.5-normaalista HNO_3:n suhteen, se vaaleni aikavälillä 15—20 min. pelkistämisestä lukien väristä, joka vastasi 0.5 mg P_2O_5 l, väriin, joka vastasi 0.1 mg P_2O_5 l. Jotensakin yhtä jyrkkää vaalenemista tapahtui liuoksissa, joissa oli vähemmän HNO_3:a, mutta värin intensiteetti oli aluksi lähempänä normaalia ja vaaleneminen alkoi sitä myöhemmin, mitä vähemmän HNO_3:a oli. 0.03-normaalisena HNO_3 ei enää häirinnyt ja 0.1-normaalisenakin hyvin vähän tavallisen mittauksen aikarajoissa. Samansuuntaisia, joskin yksityiskohdissa jonkin verran poikkeavia havaintoja esiintyy myös edellämainittujen tutkijoiden julkaisuissa.

Koska suolahappo ja typpihappo voidaan useissa tapauksissa haitatta korvata rikkihapolla, vältettiin niitten käyttämistä uuttonesteenä ja reagensseina. Ellei tämä ollut mahdollista ja ellei suolahappoa ja typpihappoa voitu haihduttaa liuoksesta ennen mittausta, selvitettiin laimentamisella, joten ei tarvinnut käyttää suolahappoa tai typpihappoa sisältäviä vertailuliuoksia.

Kun tutkittiin sitruunahapon vaikutusta epäorgaanisen fosfaatin määritykseen, todettiin, että se alentaa fosfaatin arvoja suhteellisesti sitä enemmän, mitä vähemmän liuoksessa on fosfaattia. Esimerkiksi kun liuoksessa oli 0.1 % sitruunahappoa, saatiin 0.1 mg P_2O_5 l sisältävästä arvo, joka oli 46 % oikeasta ja 0.6 mg l sisältävästä 80 % oikeasta. Jos sitruunahappoa oli 0.01 %, vastaavat luvut tulivat olemaan 86 ja 97 %. Laimentamisella ei näin ollen voida poistaa sitruunahapon aiheuttamia häiriöitä. Ei myöskään voida ajatella sitruunahapon hapettamista, koska samalla voi osa orgaanisesta fosforista mineraloitua. Sen vuoksi oli käytettävä vertailuliuoksia, joissa oli vastaava määrä sitruunahappoa.

Laktaatin vaikutusta värin muodostumiseen ei tutkittu, vaan vertailuliuoksina käytettiin EGNÉRin (1932) ohjeiden mukaan liuoksia, joissa oli yhtä paljon laktaattia kuin tutkittavissa.

Mitattavissa liuoksissa olevat suolat tulivat olemaan suurimmaksi osaksi sulfaatteina, joten oli turhaa tutkia eri nitraattien ja kloridien vaikutusta. TISCHERin (1934, s. 213) käsityksen mukaan kationit eivät häiritse kolorimetrista fosfaatin määritystä, vaan liuoksessa olevien suolojen aiheuttamat virheet johtuvat anionien vaikutuksesta. Sulfaatti-ioni vähentää liuoksen vetyionin väkevyyttä ja tummentaa siten väriä. Suoritetut tutkimukset viittaavat kuitenkin siihen, että muutkin kationit kuin $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ ja $Fe^{\cdot\cdot}$ vaikuttavat molybdenisinen värin intensiteettiin. Kun näet mitattiin aikasarja liuoksilla, jotka olivat 0.08-normaalisia Na_2SO_4:n, K_2SO_4:n, $MgSO_4$:n ja $Al_2(SO_4)_3$:n suhteen, saatiin kuviosta 1 selviävät tulokset. Samalla kerralla mitattujen $FeSO_4$:n suhteen 0.08-normaalisen ja $Fe_2(SO_4)_3$:n suhteen 0.004-normaalisen fosfaattiliuoksen värin intensiteetin käyrät ovat myös näkyvissä. Liuoksissa oli 0.6 mg P_2O_5 l. Koska niissä oli



Kuva 1. Kationien vaikutus fosforimolybdenisinen värin intensiteettiin.
Figure 1. Influence of various cations on the colour intensity of phosphorus-molybdenblue. The concentration of Na·, K·, Mg··, Al··· and Fe·· 0.08 N, that of Fe··· 0.004 N, all as sulphates.

yhtä paljon sulfaatti-ioneja, pitäisi TISCHERin teorian mukaan kaikkien sulfaattiliuosten käyrien poiketa samalla tavoin normaalista. Mutta kationien vaikutus on ilmeinen. Kationien valenssi näyttää olevan oleellinen tekijä, mikä viittaa siihen, että ilmiö on luonteeltaan kolloidikemiallista. Se johtunee kationien vaikutuksesta kolloidisen molybdenisinen dispersioasteeseen. Ferro- ja ferri-ionien aiheuttamat virheet perustuvat ensi sijassa hapetus-pelkistyssysteemin häiriöihin. Voisihan myös olettaa, että suolojen erilainen dissosiaatioaste olisi syynä sulfaattien välillä esiintyviin eroihin, mutta silloinkin on kysymyksessä kationien välillinen vaikutus. Myös BERTRAMSON (1924, s. 139) huomasi, että $MgSO_4$ tummensi väriä enemmän kuin vastaava määrä $(NH_4)_2SO_4$:a, mutta ero ilmeni vasta kun sulfaatin väkevyys oli 0.1 ekv./l.

TISCHERin (1934, s. 227) mukaan saa tutkittavassa liuoksessa olla natrium-, ammonium- tai kaliumsulfaattia korkeintaan 0.03-normaalisena. Tässä esitetyllä menetelmällä suoritetuissa tarkistusmittauksissa tultiin samaan tulokseen. Magnesiumsulfaatin väkevyys ei sen sijaan saanut olla kuin 0.02 ekv./l ja aluminiumsulfaatin vain 0.01 ekv./l. Liuoksen P_2O_5:n määrä ei vaikuttanut raja-arvoihin. Kationien aiheuttamat virheet voitiin välttää laimentamalla uutteita.

b. *Orgaanisen fosforin määrittäminen.*

Toistaiseksi ei ole olemassa käyttökelpoista menetelmää, jolla voitaisiin suoraan määrittää maaperästä tai kasviaineksesta uutettu orgaanisina

yhdistyksinä oleva fosfori. Paras keino on muuttaa se tavalla tai toisella epäorgaaniseksi ja olettaa, että tällöin saatu epäorgaanisen fosforin lisäys ilmoittaa orgaanisen fraktion suuruuden. Näin tehtäessä joudutaan kuitenkin teoreettisesti epävarmalle pohjalle, sillä ei ole ilman muuta selvää, että saatu kokonais- ja epäorgaanisen fosforin erotus edustaisi todella orgaanisina yhdistyksinä ollutta fosforia. Osa on voinut olla epäorgaanista fosforia, joka ei ole reagoinut alkuperäistä epäorgaanista fraktiota määritettäessä esim. sen vuoksi, että se on ollut pidättyneenä uutteen kolloideihin (vrt. VAN BEMMELEN 1890, s. 351) tai meta- ja pyrofosfaatteina. Toisaalta taas on olemassa mahdollisuus, että osa uutteen orgaanisesta fosforista hydrolysoituu fosfaatin määrityksessä käytetyn hapon vaikutuksesta tai uutteiden käsittelyn aikana ja tulee siten luetuksi epäorgaaniseen fraktioon. Tämä virhelähde lienee tärkeämpi kuin se, että saadaan liian suuria orgaanisen fosforin arvoja epäorgaanisen kustannuksella. Menetelmä on joka tapauksessa epävarma, ja niin kauan kuin tutkittavan orgaanisen fosforin luonnetta ja koostumusta ei tunneta riittävästi, on myös vaikeata arvioida näiden virheiden suuruutta.

Epäorgaanisen fosforin poistaminen uutteista tavalla tai toisella ja jäännöksen pitäminen orgaanisena sisältää edellisessä menetelmässä esiintyvät virhelähteet eikä siis takaa sen luotettavampia tuloksia. Tietyissä tapauksissa voidaan orgaaninen fosfori määrittää yhdistyksen erikoisreaktioiden avulla, mutta nämä mahdollisuudet ovat toistaiseksi rajalliset eivätkä tule kysymykseen maan verraten vähän tunnettujen orgaanisten yhdistysten fosforin kokonaismäärän selvittämisessä.

Tässä työssä määritettiin uutteiden orgaaninen fosfori kuivapolton avulla saadun kokonaisfosforin ja uutteesta suoraan määritetyn epäorgaanisen fosforin erotuksena. Kirjallisuudessa esiintyvien ohjeiden mukaan (PARKER ja FUDGE 1927, s. 113) on uutteisiin lisättävä ennen haihduttamista $Mg(NO_3)_2$:a polttamisessa tapahtuvien fosforinhäviöiden estämiseksi ja palamisen jouduttamiseksi. Suoritetuissa kokeiluissa todettiin kuitenkin, ettei $Mg(NO_3)_2$ ole sopiva tähän tarkoitukseen. Vaikka pidettiin huolta tuhkassa olevan ylimääräisen MgO:n neutraloimisesta, saatiin tunnettuja epäorgaanisia fosfaattiliuoksia poltettaessa säännöllisesti liian suuria arvoja. Tähän oli ilmeisesti syynä mitattavien liuosten $Mg^{\cdot\cdot}$- ja $SO_4^{\prime\prime}$ väkevyys, joka suositettuja $Mg(NO_3)_2$:n määriä (10—50 ml:a kohti 1—10 ml 1-n $Mg(NO_3)_2$) käytettäessä ylitti mitattavissa liuoksissa sallitun raja arvon 0.02 ekv./l. Pienentämällä lisättävän magnesiumnitraatin määrää ja laimentamalla riittävästi, tämä virhe voitiin välttää, mutta palamistehokin heikkeni samalla. Tämän vuoksi, ja koska $Mg(NO_3)_2$:n ja sitä vastaavan ylimääräisen hapon mittaaminen lisäsi tarkkuustyötä ja virhelähteitä, koetettiin polttaminen järjestää yksinkertaisemmaksi. Ammoniumnitraatti, joka epäorgaanisilla fosfaattiliuoksilla kokeiltaessa näytti lupaavalta, ei kuitenkaan soveltunut maauutteiden polttamiseen, koska se

aiheutti eräissä tapauksissa mekaanisia häviöitä hiiltyvässä aineksessa. PARKERin ja FUDGEn (1927, s. 113) mukaan maan vesiuutteissa on aina riittävästi emäksiä estämään fosforin pelkistymistä ja haihtumista. Sen vuoksi ne ruvettiin polttamaan ilman emästen lisäämistä. Palamisen edistämiseksi käsiteltiin runsaasti orgaanista ainesta sisältävät haihdutusjäännökset ennen polttoa 0.5 ml:lla väk. HNO_3:a vesihauteella. Samoin käsiteltiin myös emäsuutteet. Rikkihappouutteisiin lisättiin happoa vastaava määrä $NaNO_3$:a ja vältettiin Na_2SO_4:n vaikutus laimentamalla riittävästi mitattavia liuoksia. $NaNO_3$:n käyttö osoittautui välttämättömäksi myös kasviaineksen vesiuutteita poltettaessa.

Poltto suoritettiin sähköuunissa 600—700° C:n lämpötilassa. Tuhkan meta- ja pyrofosfaatin muuttamiseksi ortomuotoon lisättiin maljoihin 20 ml 1-n H_2SO_4:a ja keitettiin vesihauteella ainakin 2 tuntia. Suoritetuissa kokeiluissa todettiin, että jo ½ tunnin käsittely riittää muuttamaan fosfaatin ortomuotoon miltei täydellisesti.

c. *Maan orgaanisen fosforin kokonaismäärä.*

Maan orgaanisen fosforin kokonaismäärää on yritetty selvittää eri tavoin, mutta luotettavaa menetelmää ei ole vielä kehitetty. Vanhimmat metodit, jotka soveltuivat vain orgaanisen fosforin olemassaolon osoittamiseen, mutta eivät sen kvantitatiiviseen määrittämiseen, perustuivat maan orgaanisen aineksen osittaiseen tai täydelliseen hajoittamiseen ja happoon liukenevan fosforin lisääntymiseen tämän käsittelyn vaikutuksesta (SCHMOEGER 1896, ASO 1904). DICKMAN ja DE TURK (1938) esittivät saman periaatteen mukaisen kvantitatiivisen määritysmenetelmän, jossa orgaanisen aineksen hapettamiseen käytetään vetyperoksidia. Mm. BRAY ja KURTZ (1945) sekä DAMSGAARD-SORENSEN (1946) ovat kehittäneet sitä edelleen. H_2O_2-käsittely ei kuitenkaan hapeta tyydyttävästi kaikkien maiden orgaanista ainesta (PURI ja SARUP 1937, BARTLETT, RUBLE ja THOMAS 1937, SALONEN 1941, s. 26), joten on mahdollista, että toisissa osa fosforista jää orgaaniseen muotoon. Liian alhaisia orgaanisen fosforin arvoja voidaan WRENSHALLin ja DYERin (1939, s. 200) käsityksen mukaan saada myös sen vuoksi, että osa epäorgaaniseksi muuttuneesta fosforista voi H_2O_2-käsittelyn aikana pidättyä maahan niin voimakkaasti, ettei happo uuta sitä. Tätä otaksumaa tukevat myös PEARSONin (1940) tulokset, joiden mukaan DICKMANin ja DE TURKin menetelmällä saadaan liian alhaisia orgaanisen fosforin arvoja runsaasti rautaa sisältävistä maista. Toisaalta SALOSEN (1941, s. 26) havainnot viittaavat siihen, että H_2O_2-käsittely saattaa epäorgaanista fosforia liuokseen enemmän kuin vedellä suoritettu vertailukäsittely, joten saadut orgaanisen fosforin arvot voivat olla myös virheellisen suuret.

Koska verraten laimeatkin emäkset liuottavat tehokkaasti maaperän orgaanista ainesta, on sekä ammoniakkia että natrium- ja kaliumhydroksidia käytetty paljon myös orgaanisen fosforin uuttamiseen. Vanhimmat menetelmät, kuten POTTERin ja BENTONin (1916) sekä sen muunnelmat, SCHOLLENBERGERin (1918) ja AUTENin (1922), sisälsivät maan esikäsittelyn laimealla suolahapolla ja sitä seuraavan uuton 4 %:lla ammoniakilla huoneen lämpötilassa. Menetelmät erosivat toisistaan lähinnä uuttosuhteen ja uuttoajan puolesta. Happo- ja emäsuutteen kokonais- ja epäorgaaninen fosfori määritettiin erikseen ja niitten erotusten summa ilmoitti orgaanisen fosforin määrää. SCHOLLENBERGER (1918) on perusteellisin tutkimuksin osoittanut, että näin saatu arvo edustaa tosiaan orgaanisten yhdistysten fosforia eikä savikolloideihin pidättynyttä tai syystä tai toisesta reagoimatta jäänyttä epäorgaanista fosforia.

PEARSON (1940), jonka menetelmä pohjautui myös POTTERin ja BENTONin periaatteeseen, tehosti orgaanisten fosforiyhdistysten uuttumista kuumentamalla. Hän sai 16—18 tunnissa 89—91° C:ssa uuttaen huomattavasti suurempia arvoja kuin 2 tunnissa huoneen lämpötilassa. Myös DEAN (1938) suoritti emäsuuton kuumassa, 95° C:ssa. PEARSONin (1940, s. 199) mukaan saadaan kuitenkin virheellisiä tuloksia, kun uutetaan yli 94° C:n lämpötilassa.

Emäsuutteiden epäorgaanisen fosforin määritys on menetelmien heikoin kohta, sillä orgaanista ainesta on yleensä liuennut niin runsaasti, että uutteet ovat tummanruskeita. POTTER ja BENTON suorittivat määrityksen perättäisiä saostus- ja puhdistusreaktioita sisältävällä menetelmällä, SCHOLLENBERGER suunnilleen samoin. Nykyisin käytössä olevat kolorimetriset fosforin määritystavat edellyttävät myös uutteiden valkaisemista. DEAN suoritti sen joko piimaalla tai bromivedellä. PEARSON käytti orgaanisen aineksen poistamiseen hiiltä. Bromihapetus ja bromin ylimäärän haihduttamiseksi suoritettava happameksi tehdyn uutteen keittäminen voi kuitenkin WRENSHALLin ja DYERin (1939, s. 200) mukaan muuttaa jonkin verran orgaanista fosforia epäorgaaniseen muotoon. Sama ilmenee seuraavista emäsuutteen epäorgaanisen fosfaatin arvoista. Vertailuperusteena käytetty arvo on saatu uutteesta, jonka humusaines on saostettu hapolla ja poistettu suodattamalla. On mahdollista, että saostuva humus pidättää jonkin verran epäorgaanista fosfaattia, mutta kun saostus suoritetaan riittävän happamessa liuoksessa ja sakka pestään huolellisesti, tämä määrä jää pieneksi. Sama virhelähde on sitä paitsi orgaanisten maalajien uutteiden bromikäsittelyssä, koska α-humus saostuu silloinkin ja uute on suodatettava.

	Uutteessa P_2O_5 mg/l		Erotus	
	Br-käsittely	Humus saostettu	mg/l	% org. P_2O_5
Savimaa	0.86	0.73	0.13	13
Turvemaa I	0.81	0.71	0.10	5
Turvemaa II	0.52	0.37	0.15	11

WRENSHALL ja DYER (1939), jotka myös käyttävät emäsuuttoa, ovat kehittäneet menetelmänsä sellaiseksi, että, mikäli tyydytään 5—10 % tarkkuuteen, voidaan emäsuutteen epäorgaaninen fosfori jättää määrittämättä. Emäsuuttoa edeltävä happopesu, joka on useissa menetelmissä vain esikäsittelynä ja jossa liuennutta fosforia ei aina määritetä, on tässä tehty verraten voimakkaaksi käyttämällä 4-normaalista happoa. Siihen uuttuu tutkijain havaintojen mukaan melkoinen osa, noin 50 %, orgaanisesta fosforista. Happo liuottaa vuorokauden kestävänä käsittelyaikana miltei kaiken liukenevan epäorgaanisen fosforin, niin että sitä seuraavassa emäsuutossa saadaan liuokseen vain 1—10 % uutteen kokonaisfosforin määrästä. Tarkkoja tuloksia haluttaessa määritetään tämäkin ja uutteen humusaines poistetaan sitä varten saostamalla hapolla. WRENSHALLin ja DYERin kokeiluissa humukseen ei tällöin pidättynyt epäorgaanista fosforia.

Tällä perättäisellä happo- ja emäsuutolla saatavat orgaanisen fosforin arvot ovat teoreettisesti verraten luotettavia. Tuloksen laskeminen yhteensä neljän fosforin määrityksen perusteella vähentää lopullista tarkkuutta, mutta toisaalta emäsuutteen epäorgaanisen fosforin määrityksen virhemahdollisuudet ovat huomattavasti pienemmät kuin esimerkiksi DEANin ja PEARSONin menetelmissä.

Kun happo- ja emäsuutteet valmistetaan täysin WRENSHALLin ja DYERin ohjeiden mukaan käyttämällä suolahappoa ja ammoniakkia uuttonesteinä, tulee tutkittaviin liuoksiin niin paljon HCl:a ja NH_4Cl:a, ettei fosforia voida määrittää käyttöön otetulla menetelmällä. Sen vuoksi vaihdettiin suolahappo rikkihappoon ja ammoniumsuolan väkevyyden alentamiseksi haihdutettiin ammoniakki emäsuutteista vesihauteella, ennen kuin humus saostettiin hapolla epäorgaanisen fosforin määritystä varten. Uutteeseen jäi tällöin vain 0—0.005 ekv. NH_3:a/l. Orgaanista fosforia ei myöskään sanottavasti voinut muuttua epäorgaaniseksi, koska saadut epäorgaanisen fosforin arvot olivat aina hyvin pienet.

Maan orgaanisen fosforin määritysmenetelmä tuli olemaan seuraavanlainen:

A. *Happouutto.* 1 g:a ilmakuivaa maata uutettiin 50 ml:n erlenmeyerpullossa 25 ml:lla 4-normaalista H_2SO_4:a 1 vrk:n ajan, ensimmäisenä tuntina useasti ravistaen. Suodatettiin kovan paperin läpi 250 ml:n mittapulloon, maa pestiin kuumalla 0.01-normaalisella rikkihapolla ja uute laimennettiin 250 ml:ksi. Jos uutteessa oli niin paljon rautaa, ettei laimentamalla voitu välttää sen häiritsevää vaikutusta, poistettiin se elektrolyyttisesti. Haihdutusjäännöksen tuhkasta määritetyn kokonaisfosforin ja uutteesta suoraan mitatun epäorgaanisen fosforin erotus edusti orgaanisen fosforin määrää.

B. *Emäsuutto.* Happouuton jäännös huuhdottiin tislatulla vedellä 100 ml:n mittapulloon, jossa oli 25 ml 20 % ammoniakkia. Pullo täytettiin vedellä merkkiin asti ja suljettiin tulpalla. Ensimmäisen tunnin aikana sekoitettiin perusteellisesti lyhyin väliajoin. Seuraavana päivänä kirkas uute erotettiin sentrifugoimalla. Kokonaisfosfori määritettiin tavalliseen tapaan poltetuista uutteista. Epäorgaanisen fosforin määrittämistä varten mitattiin 10—20 ml uutetta dekan-

toimislasiin ja ammoniakki haihdutettiin vesihauteella. Haihtunut vesi korvattiin. Lisättiin 10 ml 1-n H_2SO_4:a ja, kun humus oli saostunut, suodatettiin. Sakka pestiin huolellisesti 0.01-n H_2SO_4:lla ja suodos laimennettiin määrätilavuuteen. Kivennäismaitten uutteet saatiin näin kyllin värittömiksi, mutta joissakin turvemaissa oli liuoksen oma valonpidätys otettava huomioon. Orgaanisen fosforin määrä = kokonaisfosfori — epäorgaaninen fosfori.

Tällä menetelmällä saatuja orgaanisen fosforin arvoja verrattiin samoista näytteistä SALOSEN (1941. s. 35) esittämällä DEANin menetelmän muunnelmalla määritettyihin ja tultiin seuraaviin tuloksiin:

	Org. P_2O_5 mg kg	
	happo-emäsuutolla	0.25 n KOH:lla 95° C:ssa
Savimaa	1 130	940
Turvemaa	1 990	1 880

Myös jälkimmäisessä valkaistiin uutteet saostamalla humus hapolla, bromikäsittelyä käyttäen saatiin huomattavasti pienemmät arvot. Peräkkäinen hapolla ja emäksellä uuttaminen antaa siis jonkin verran suurempia orgaanisen fosforin arvoja kuin pelkkä emäsuutto, jota edeltää vain pesu KCl-liuoksella.

Taulukosta 2 selviää koemaitten fosforin liukeneminen happoemäsuutoissa. Huomattava osa orgaanisesta fosforista uuttuu jo happoon, kivennäismaista – kevyttä ja urpasavea lukuunottamatta – suhteellisesti enemmän kuin turvemaista. Uuttumisprosentti on kuitenkin yleensä pienempi kuin WRENSHALLin ja DYERin (1939, s. 203) kokeissa, mihin heidän tutkimiensa maanäytteiden pienempi raudanpitoisuus lienee tärkeimpänä syynä. Emäsuutteeseen jää varsin vähän epäorgaanista fosforia. Happoon ja emäkseen liuenneen kokonaisfosforin summa on tietysti pienempi kuin soodasulatteesta määritetty kokonaisfosfori, koska maahiukkasten sisässä olevat yhdistykset eivät tule mukaan. Erot ovat kivennäismaissa samaa suuruusluokkaa kuin SALOSEN (1941, s. 110) saamat happoon liukenemattoman fosforin arvot. Orgaanisten maalajien, etenkin toisen mutasuoturvenäytteen kohdalla, olisi kuitenkin odottanut suurempia liukenemisprosentteja, joten on mahdollista, että eloperäisen aineksen fosfori on uuttunut epätäydellisesti. Vaikka tämä liukenematta jäänyt osa vastaisikin käyttökelpoisuudeltaan maahiukkasten sisässä olevia mineraalifosfaatteja, se osoittaa kuitenkin, ettei menetelmä ole täysin tyydyttävä.

Koska kuuma emäs liuottaa enemmän orgaanista ainesta kuin kylmä (ARNOLD ja PAGE 1930, s. 467), yritettiin orgaanisen fosforin uuttumista tehostaa pitämällä ammoniakkilietteitä aluksi 4 tuntia vesihauteella noin 90° C:n lämpötilassa, jonka jälkeen ne saivat seistä yli yön kuten tavallisessa menetelmässä. Orgaanisen fosforin määritystä vaikeutti tällöin se, että sentrifugoidut uutteet eivät olleet yhtä kirkkaita kuin ilman kuumen-

Taulukko 2. Fosforin liukeneminen happo-emäsuutossa.

Table 2. Dissolution of phosphorus by acid-alkali extraction.

Näyte *Sample*	Tot. P_2O_5 mg/kg	4-n H_2SO_4:n uuttama *Extracted by 4-n H_2SO_4*					5 % NH_4OH:n uuttama *Extracted by 5 % NH_4OH*			Yhteensä uuttunut *Total extracted*					Org. P_2O_5 kg/ha
		kok. *tot.*	epäorg. *inorg.*	org. P_2O_5			kok. *tot.*	Epäorg. *Inorg.*	org.	P_2O_5		org. P_2O_5			
		P_2O_5 mg/kg		mg/kg	% uutteen P_2O_5 *in solution*	% tot. org.	P_2O_5 mg/kg			mg/kg	% tot.	mg/kg	% yht. uuttuneesta *of tot. dissolved*	% tot.	
1. Hiekka *Sand*	950	710	600	110	15	55	110	20	90	820	86	200	24	21	610
2. Hieta *Silt*	1 320	790	560	230	29	39	380	20	360	1 170	89	590	50	45	1 390
3. Jäykkä savi *Heavy clay*	2 580	1 400	1 100	300	21	27	870	40	830	2 270	88	1 130	50	44	2 820
4. Hietasavi *Silt clay*..	1 300	620	450	170	27	27	490	20	470	1 110	85	640	58	49	1 470
5. Kevyt savi *Light clay*	3 520	2 250	2 080	170	8	18	820	50	770	3 070	87	940	30	27	2 330
6. Urpasavi *Muddy clay*	2 370	1 240	1 150	90	7	10	830	60	770	2 070	87	860	42	36	1 650
7. Lieju *Mud*	2 820	1 770	1 560	210	12	24	710	50	660	2 480	88	870	35	31	1 600
8. Hiekkamulta *Sandy mull*	3 840	2 070	1 650	420	20	24	1 370	60	1 310	3 440	90	1 730	50	45	4 120
9. Mutasuoturve *Swamp peat*	3 200	1 130	790	340	30	18	1 650	90	1 560	2 780	87	1 900	68	59	2 400
10. —»—	2 790	980	560	420	43	23	1 450	80	1 370	2 430	87	1 790	74	64	1 860
11. Rahkaturve *Bog peat* ..	4 150	1 540	750	790	51	26	2 330	90	2 240	3 870	93	3 030	78	73	4 060
12. —»—	3 160	1 010	520	490	49	21	1 920	80	1 840	2 930	93	2 330	80	74	2 840

tamista valmistetut, joten savihiukkasten epäorgaaninen fosfori teki orgaanisen fosforin arvot virheellisen suuriksi. Jos uute oli kohtalaisen kirkas, ei kivennäismaista saatu enempää orgaanista fosforia kuin kuumentamatta; tosin kokonaisfosforin arvot olivat eräissä tapauksissa hiukan suuremmat, mutta epäorgaanisen fosforin lisääntyminen oli syynä siihen. Turvemaista sen sijaan saatiin kuumentamalla jonkin verran enemmän sekä orgaanista että epäorgaanista fosforia; edellisen arvot kasvoivat noin 5 %:lla, näytteen 10 noin 10 %:lla. Mahdollisesti tähänkin oli osittain syynä kivennäishiukkasten aiheuttamat virheet — uutteiden tummuuden takia oli vaikeata arvostella niiden kirkkautta —, joten todellinen orgaanisen fosforin lisäys olisi pienempi. Koska se näidenkin tulosten perusteella yleensä on miltei määritysen virherajoissa, voidaan useimmissa tapauksissa päästä riittävään tarkkuuteen ilman kuumentamista.

Kaikissa orgaanisen fosforin määritysmenetelmissä on runsaasti tekijöitä, jotka alentavat niiden luotettavuutta. Happo-emäsuutollakin saadaan harvoin täysin samat rinnakkaismääritysten arvot. Sillä päästään kuitenkin verraten tyydyttäviin tuloksiin, mitä osoittaa se, että 10 maasta eri kerroilla suoritetut kolme määritystä antoivat arvot, jotka poikkesivat keskiarvostaan korkeintaan keskimäärin 3.6 %. Pienin näistä poikkeamista oli jäykän saven 0.9 % ja suurin hietasaven 8.2 %.

4. Viljelysmaan orgaanisesta fosforikompleksista.

a. *Viljelysmaittemme orgaanisen fosforin kokonaismäärästä.*

Koemaista saadut orgaanisen fosforin kokonaismäärät (taulukko 2) ovat samaa suuruusluokkaa kuin Salosen (1941, 1946) arvot ja tukevat käsitystä, että huomattava osa viljelysmaittemme fosforivaroista on orgaanisessa muodossa. Niukasti humusta — noin 3 % — sisältävässä hiekkamaassakin on yli 20 %, runsaasti lannoitetussa kevyessä savessa 27 %, liejussa ja urpasavessa yli 30 %, muissa kivennäismaissa lähes puolet ja turvemaissa paljon yli puolet fosforista orgaanisena. Orgaanisen fosforin määrät, 200—3 000 mg P_2O_5/kg, edustavat hehtaaria kohti 20 cm:n syvyydelle laskettuna varsin suurta fosforipääomaa: 600—4 000 kg P_2O_5.

Tutkitut koemaat tarjoavat kuitenkin liian suppean aineiston viljelysmaittemme orgaanisen fosforin merkityksen arvioimiseen. Sen vuoksi määritettiin 100:n maamme eri osista olevan ja eri maalajeja edustavan näytteen orgaaninen fosfori happo-emäsuutolla. Näytteet olivat paikallisten fosfaattilannoituskokeiden nollaruuduilta vuosilta 1924—1935. Tulokset ovat taulukossa 3. »Org. P_2O_5 %»-sarakkeen arvot ilmoittavat orgaanisen fosforin osuutta happo-emäskäsittelyssä liuenneesta kokonais-

fosforista ja ovat siis noin 5—10 % suuremmat kuin todellisesta kokonaisfosforin määrästä lasketut.

Näissä maanäytteissä oli orgaanista fosforia keskimäärin P_2O_5:na:

	mg/kg	kg/ha	% kok. P_2O_5:sta
hiekka- ja hietamaissa	680 ± 260	1 580 ± 540	42 ± 14
hiesu- ja savimaissa	880 ± 270	1 930 ± 560	40 ± 10
turvemaissa	1 360 ± 680	1 190 ± 520	61 ± 15
kaikissa näytteissä	960 ± 510	1 610 ± 610	47 ± 15

Vaihtelurajoina oli hiekkamaissa 200—1 390 mg/kg, 550—2 780 kg/ha ja 23—79 % kok. P_2O_5:sta, savimaissa 510—1 780 mg/kg, 1 100—3 840 kg/ha ja 16—60 % sekä turvemaissa 400—3 830 mg/kg, 420—2 600 kg/ha ja 28—80 %.

Taulukko 3. Viljelysmaittemme orgaaninen fosfori.
Table 3. Organic phosphorus in cultivated soils in Finland.

Näyte *Sample*		Paikkakunta *Place*	Til. paino *Weight of volume*	pH	Tot. P_2O_5 mg/kg [1]	Org. P_2O_5 mg/kg	Org. P_2O_5 kg/ha	Org. P_2O_5 %
		Hiekka- ja hietamaat — *Sand and silt soils*						
H	406	Viitasaari	1.38	5.67	530	200	550	38
I	63	Alavus	1.36	5.67	1 260	320	870	25
J	31	Utajärvi	1.49	5.62	940	370	1 100	39
G	935	Savonlinna	1.28	5.17	1 120	390	1 000	35
G	1200	Pyhäjoki	1.31	6.47	1 680	410	1 080	24
J	1050	Finström	1.34	6.22	1 250	460	1 230	37
E	432	Pihtipudas	1.11	5.79	2 150	500	1 110	23
G	766	Kittilä	1.36	5.22	1 840	520	1 410	28
J	2830	Kärkölä	1.26	5.77	1 800	540	1 360	30
K	334	Sonkajärvi	1.23	6.63	1 490	540	1 330	36
C	711	Vihti	1.03	5.63	1 370	580	1 200	42
A	938	Asikkala	1.07	5.49	1 630	600	1 280	37
H	1657	Parikkala	1.10	5.34	1 420	610	1 340	43
G	1208	Pyhäjoki	1.17	5.37	1 350	620	1 450	46
G	634	Lumijoki	1.28	5.73	1 780	630	1 610	35
I	364	Värtsilä	1.20	4.96	1 010	660	1 580	65
C	207	Saltvik	1.17	6.65	1 560	680	1 590	44
D	688	Vihti	0.83	5.07	1 620	680	1 130	42
I	1548	Mikkeli	1.12	5.34	1 900	690	1 550	36
I	1556	Siikainen	1.26	5.52	1 650	720	1 810	44
H	1556	Teuva	1.15	5.49	2 170	780	1 790	36
G	867	Suonenjoki	1.17	4.85	1 110	800	1 870	72
H	1393	Haukivuori	1.18	6.07	2 090	810	1 910	39
G	422	Juupajoki	1.36	5.85	1 950	870	2 370	45
H	1382	Ruovesi	1.10	5.29	1 120	880	1 940	79
J	2008	Uusikirkko Tl	1.44	6.99	2 950	980	2 820	33
H	1513	Räisälä	0.99	5.36	1 510	1 020	2 020	68
G	704	Jepua	1.06	4.90	3 330	1 050	2 230	31
G	746	Jomala	1.04	6.05	1 970	1 050	2 180	53
A	1504	Tammela	1.00	5.37	2 030	1 390	2 780	69

[1]) happo-emäsuutossa liukeneva.
soluble during acid-alkali extraction.

Näyte *Sample*		Paikkakunta *Place*	Til. paino *Weight of volume*	pH	Tot. P_2O_5 mg/kg	Org. P_2O_5 mg/kg	Org. P_2O_5 kg/ha	Org. P_2O_5 %
		Hiesu- ja savimaat — *Loam and clay soils*						
G	905	Vilppula	1.25	5.85	2 100	510	1 270	24
K	1038	Orimattila	1.19	5.56	1 170	510	1 210	44
K	1203	Ryttylä	1.02	4.90	1 590	540	1 100	34
H	962	Hirvensalmi	1.12	5.42	1 860	560	1 250	30
H	1446	Simpele	1.11	5.85	1 860	600	1 330	32
K	448	Joutseno	1.21	4.89	1 050	600	1 450	57
I	678	Pyhäsalmi	0.97	5.27	1 620	630	1 220	39
J	2719	Iisalmi	1.14	5.94	1 710	670	1 530	39
I	864	Oulujoki	1.17	5.03	1 750	680	1 590	39
H	957	Alavus	1.07	6.03	2 230	700	1 500	31
J	272	Joensuu	0.97	5 27	1 410	720	1 400	51
K	1030	Orimattila	1.09	5.53	1 740	730	1 590	42
A	659	Isokyrö	1.01	4.76	1 960	730	1 470	37
I	1497	Antrea	1.26	6.05	2 440	740	1 860	30
J	712	Humppila	1.02	5.14	2 030	740	1 510	36
G	2744	Kaarina	1.28	5.91	4 600	750	1 920	16
I	616	Joroinen	1.03	5.44	1 700	770	1 590	45
I	774	Kajaani	1.29	5.23	1 470	800	2 060	54
H	913	Inkeroinen	1.16	5.72	2 260	820	1 900	36
J	544	Maaninka	1.13	5.44	2 140	840	1 900	39
K	1900	Sahalahti	1.08	5.60	2 020	850	1 840	42
H	964	Hirvensalmi	0.96	5.09	1 940	850	1 630	44
H	1449	Simpele	1.10	4.78	2 100	860	1 890	41
G	1084	Savonranta	1.16	4.79	2 370	860	1 990	36
J	166	Kausala	1.08	6.06	2 590	870	1 880	34
K	396	Kestilä	1.07	5.34	2 470	900	1 930	36
K	571	Korpilahti	1.23	5.99	2 420	910	2 240	38
K	325	Kiukainen	1.05	5.67	2 000	920	1 930	46
H	904	Pusula	1.05	5 46	1 560	930	1 950	60
G	818	Lokalahti	1.26	5.37	2 450	1 000	2 520	41
J	1	Nousiainen	1.35	6.06	4 090	1 000	2 700	24
K	820	Kivijärvi	1.06	6.57	3 960	1 000	2 120	25
J	168	Tarvasjoki	1.16	5.15	2 260	1 100	2 550	49
G	2745	Piikkiö	1.13	5.37	2 220	1 130	2 550	51
J	429	Töysä	1.11	6.00	2 700	1 130	2 500	42
A	1072	Huittinen	1.05	5.80	2 450	1 150	2 420	47
G	666	Porvoo	1.16	5.23	4 430	1 200	2 780	27
I	2252	Porvoo	0.96	5.17	3 000	1 420	2 720	47
K	930	Simpele	0.82	5.39	3 140	1 550	2 540	49
J	1964	Halikko	1.08	5.47	3 140	1 780	3 840	57
		Turvemaat — *Peat soils*						
H	582	Puumala	0.52	4.70	960	400	420	42
I	9	Maaninka	0.67	4.29	1 170	470	630	40
J	602	Oulu	0.94	4.44	1 040	530	1 000	51
G	114	Hartola	0.47	3.90	870	600	560	69
I	2354	Alajärvi	0.96	4.47	1 920	820	1 570	43
H	367	Värtsilä	0.49	4.79	1 130	860	840	76
C	184	Savonranta	0.57	5.05	1 620	950	1 080	59
K	473	Tervo	0.45	4.96	1 730	1 050	940	61
K	1478	Vihanti	0.55	4.43	1 940	1 070	1 180	55
H	1443	Alajärvi	0.73	4.81	2 160	1 100	1 600	51
I	762	Pihlajavesi	0.38	4.37	1 620	1 100	840	68
G	807	Kuivaniemi	0.34	4.01	1 640	1 110	760	68
H	523	Lammi	0.44	5.48	1 790	1 110	970	62
H	3185	Kälviä	0.34	4.30	2 210	1 150	780	52
K	773	Korpiselkä	0.43	5.07	1 460	1 170	1 010	80
K	1076	Ristijärvi	0.38	6.00	2 110	1 300	990	60

Näyte *Sample*	Paikkakunta *Place*	Til. paino *Weight of volume*	pH	Tot. P_2O_5 mg/kg	Org. P_2O_5 mg/kg	kg/ha	%
H 981	Uusikirkko	0.42	4.87	1 780	1 320	1 110	74
I 1172	Karstula	0.44	4.51	2 240	1 370	1 210	61
I 2596	Veteli	0.58	4.44	2 280	1 380	1 600	61
K 425	Värtsilä	0.38	4.64	1 940	1 400	1 060	72
D 149	Iisalmi	0.34	4.17	2 270	1 450	990	64
I 128	Pomarkku	0.43	4.21	2 350	1 520	1 310	65
H 939	Ranua	0.25	5.37	4 160	1 620	810	39
I 238	Mikkeli	0.41	4.72	2 210	1 640	1 350	74
I 1154	Pyhäjoki	0.32	4.94	2 430	1 810	1 160	75
H 2870	Oulainen	0.44	4.66	2 950	1 860	1 640	63
H 2279	Suomussalmi	0.59	5.36	6 750	1 920	2 260	28
I 374	Jurva	0.36	4.93	3 080	2 020	1 450	66
H 2866	Oulainen	0.37	4.80	3 530	2 780	2 060	79
H 2863	Alavieska	0.34	5.06	5 030	3 830	2 600	76

Tämän kolmenkymmenen hiekka- ja hietamaan, neljänkymmenen hiesu- ja savimaan sekä kolmenkymmenen turvemaan muodostaman aineiston mukaan on keskimäärin *lähes puolet viljelysmaittemme fosforista orgaanisena, kivennäismaitten fosforista noin 40 % ja turvemaitten suunnilleen 60 %*. Absoluuttisesti nämä arvot vastaavat noin 1 000 mg P_2O_5/kg eli toista tuhatta kiloa hehtaaria kohden, joten on kyllin syytä kiinnittää huomiota orgaanisen fosforin varastoihin.

On mielenkiintoista verrata näitä tuloksia DAMSGAARD-SORENSENin (1946, s. 661) esittämiin Tanskan maaperän orgaanisen fosforin määriin. Vetyperoksidi-menetelmällä saatiin 445 maanäytteestä keskimäärin 510 mg P_2O_5/kg. Vaihtelurajoina olivat 110 ja 2 130 mg/kg. Orgaanisen fosforin osuus kokonaisfosforista oli 20—80 %. Valitettavasti ei ilmoiteta, miten suuri osa aineistosta oli turvenäytteitä, mutta joka tapauksessa näyttää olevan aihetta otaksua, että pelloissamme on runsaammin orgaanista fosforia kuin Tanskan viljelysmaissa. Syy tähän selvinnee seuraavassa luvussa.

b. *Orgaanisen fosforin määrään vaikuttavista tekijöistä.*

Kirjallisuudessa esiintyvien havaintojen ja päätelmien mukaan monet tekijät vaikuttavat maan orgaanisessa muodossa olevan fosforin määrään. On luonnollista, että orgaanista fosforia on yleensä sitä enemmän, mitä runsaammin maassa on orgaanista ainesta, mutta näiden määrät eivät ole suoraan verrannollisia (DICKMAN ja DE TURK 1938, s. 35, DAMSGAARD-SORENSEN 1946, s. 662). SCHOLLENBERGER (1920, s. 136) ei voinut todeta maan reaktion vaikuttavan orgaanisen fosforin määrään tai laatuun. Sen sijaan hän sai orgaanisen fosforin, ammoniakkiin liukenevan orgaanisen aineksen ja kokonaistypen määrien välille verraten kiinteän suhteen,

Taulukko 4. Viljelysmaan orgaaninen fosfori, hiili ja typpi.

Table 4. Organic phosphorus, carbon and nitrogen in cultivated soils.

Näyte *Sample*		Org. P ‰	C %	N ‰	C/N	C/org.P	N/org.P
		Hiekka- ja hietamaat — *Sand and silt soils*					
H	406	0.09	1.08	0.70	15	120	8
I	63	0.14	2.46	1.65	15	180	12
J	31	0.16	2.36	1.40	17	150	9
G	935	0.17	3.48	2.18	16	200	13
G	1200	0.18	3.36	2.58	13	190	14
J	1050	0.20	3.44	2.35	15	170	12
E	432	0.22	3.53	3.36	11	160	15
G	766	0.23	3.82	2.38	16	170	10
J	2830	0.24	3.07	1.90	16	130	8
K	334	0.24	3.22	2.02	16	130	8
C	711	0.25	4.04	3.69	11	160	15
A	938	0.26	3.56	2.04	17	140	8
H	1657	0.27	5.59	3.31	17	210	12
G	1208	0.27	4.93	3.72	13	180	14
G	634	0.28	2.87	1.85	15	100	7
I	364	0.29	2.94	1.40	21	100	5
C	207	0.30	3.54	2.80	13	120	9
D	688	0.30	10.96	4.76	23	370	16
I	1548	0.30	7.88	3.86	20	260	13
I	1556	0.31	4.72	3.11	15	150	10
H	1556	0.34	3.46	1.96	18	100	6
G	867	0.35	3.29	2.01	16	90	6
H	1393	0.35	3.62	2.80	13	100	8
G	422	0.38	2.64	1.74	15	70	5
H	1382	0.39	6.27	2.38	26	160	6
J	2008	0.43	2.47	1.91	13	60	4
H	1513	0.44	5.24	3.87	14	120	9
G	704	0.46	4.60	2.91	16	100	6
G	746	0.46	10.14	8.20	12	220	18
A	1504	0.60	6.94	4.02	17	120	7
		Hiesu- ja savimaat — *Loam and clay soils*					
G	905	0.22	2.66	1.79	15	120	8
K	1038	0.22	2.62	1.76	15	120	8
K	1203	0.24	3.27	2.47	13	140	10
H	962	0.24	4.80	2.04	24	200	9
H	1446	0.26	2.60	1.85	14	100	7
K	448	0.26	2.34	1.68	14	90	6
I	678	0.27	4.50	2.64	17	170	10
J	2719	0.29	4.38	2.24	20	150	8
I	864	0.30	4.65	2.80	17	160	9
H	957	0.31	4.62	2.69	17	150	9
J	272	0.31	6.39	4.14	15	210	13
K	1030	0.32	3.74	2.55	15	120	8
A	659	0.32	4.12	2.66	16	130	8
I	1479	0.32	2.34	2.02	12	70	6
I	712	0.32	4.09	2.29	18	130	7
G	2744	0.33	2.16	2.19	10	70	7
I	616	0.34	5.12	3.22	16	150	10
I	774	0.35	3.79	2.04	19	110	6
H	913	0.36	4.58	2.94	16	130	8
J	544	0.37	3.48	2.19	16	90	6
K	1900	0.37	3.72	2.69	14	100	7
H	964	0.37	6.15	3.50	18	170	10
H	1449	0.37	3.03	1.77	17	80	5

Näyte *Sample*	Org. P. ‰	C %	N ‰	C/N	C/org. P	N/org. P
G 1084	0.38	4.28	2.57	17	110	7
J 166	0.38	3.31	2.57	13	90	7
K 396	0.39	3.32	2.08	16	90	5
K 571	0.40	2.06	1.40	15	50	4
K 325	0.40	4.68	3.20	15	120	8
H 904	0.41	5.01	3.17	16	120	8
G 818	0.44	2.65	2.01	13	60	5
J 1	0.44	2.86	2.24	13	70	5
K 820	0.44	5.16	3.46	15	120	8
J 168	0.48	3.80	2.35	16	80	5
G 2745	0.49	6.32	4.28	15	130	9
J 429	0.49	6.35	2.62	24	130	5
A 1072	5.50	5.22	2.71	19	100	5
G 666	0.52	3.54	3.08	11	70	6
I 2252	0.62	5.76	4.43	13	90	7
K 930	0.68	9.69	5.54	18	140	8
J 1964	0.78	4.55	4.29	11	60	6
			Turvemaat — *Peat soils*			
H 582	0.17	27.4	12.6	22	1 610	74
I 9	0.20	14.4	3.9	37	720	20
J 602	0.23	14.8	5.6	26	640	24
G 114	0.27	51.1	9.4	54	1 890	35
I 2354	0.36	13.9	5.7	24	390	16
H 367	0.38	39.4	16.5	24	1 030	43
C 184	0.41	30.0	10.1	30	730	25
K 473	0.46	39.6	18.2	22	860	40
K 1478	0.47	21.5	12.5	17	460	27
H 1443	0.48	19.0	7.6	25	400	16
I 762	0.48	38.1	15.5	25	790	32
G 807	0.48	48.6	20.7	23	1 010	43
H 523	0.48	34.8	17.2	20	720	36
H 3185	0.50	49.0	21.2	23	980	42
K 773	0.51	41.0	19.5	21	800	38
K 1076	0.57	30.7	16.8	18	540	30
H 981	0.58	44.7	27.6	16	770	47
I 1172	0.60	30.0	17.2	17	500	29
I 2596	0.60	31.1	12.3	25	520	21
K 425	0.61	34.5	19.7	18	580	32
D 149	0.63	49.4	14.7	34	780	23
I 128	0.66	45.9	21.3	22	700	32
H 939	0.71	39.2	16.0	25	550	22
I 238	0.72	53.2	16.8	32	740	23
H 2870	0.81	30.7	21.9	14	380	27
I 1154	0.79	45.3	12.2	37	570	15
H 2279	0.84	18.0	6.7	27	210	8
I 374	0.88	46.4	18.2	25	530	21
H 2866	1.21	47.2	24.2	20	390	20
H 2863	1.67	39.6	24.1	16	240	14

1 : 100 : 10. Salonen (1941, s. 43) on vertaillessaan maanäytteiden kokonaistypen määrää sekä orgaanisen fosforin osuutta kokonaisfosforista todennut niin selvän riippuvuuden, että pitää mahdollisena jopa laskea maanäytteen orgaanisen fosforin määrän, kun tunnetaan vastaavat kokonaisfosforin ja -typen arvot. Damsgaard-Sorensen (1946, s. 664)

osoitti, että orgaanisen fosforin määrä on sitä suurempi, mitä runsaammin maassa on epäorgaanista fosforia.

Näissä tutkimuksissa on yleensä tehty johtopäätökset verraten niukan aineiston nojalla, jonka vuoksi on syytä selvittää perusteellisemmin eri tekijöiden vaikutusta orgaanisen fosforin määrään. Aluksi tutkittiin orgaanisen fosforin suhteellisen määrän riippuvuutta hiilen, typen ja pH:n arvoista käyttämällä edellä käsiteltyä 100:n kenttäkoemaanäytteen materiaalia. Kokonaistyppi määritettiin Kjeldahl-poltolla ja hiili dikromaattimenetelmällä. Tulokset esitetään taulukossa 4.

Kun näiden arvojen perusteella laskettiin orgaanisen fosforin suhteellisen määrän (1) ja hiilenpitoisuuden (2) tai typenpitoisuuden (3) tai pH:n (4) väliset kaksittaiset korrelaatiokertoimet, saatiin

$$r_{12} = 0.718 \pm 0.049, \quad r_{13} = 0.625 \pm 0.061 \text{ ja } r_{14} = -0.514 \pm 0.073.$$

Tämän mukaan orgaanisen fosforin osuus kokonaisfosforista riippuu hämmästyttävän voimakkaasti sekä hiilen että typen määrästä, mutta myös sen ja pH:n välinen negatiivinen vuorosuhde on selvä.

On kuitenkin otettava huomioon, että nämä tavalliset, parittain lasketut korrelaatiokertoimet antavat harvoin luotettavan kuvan todellisesta riippuvuudesta. Muut tekijäthän on näin laskien kulloinkin oletettu muuttumattomiksi, vaikka ne muuttuvat tapauksesta toiseen ja vaikuttavat ehkä huomattavastikin saatuihin arvoihin. Lähemmäksi totuutta päästään, jos voidaan jollain tavoin edes likimain ottaa huomioon muiden tekijäin vaikutus.

Tämä on mahdollista esim. määrittämällä pienimmän neliösumman keinolla tutkittavan funktion »paras» lineaarinen riippuvuus näistä tekijöistä eli funktion (x_1) ja argumenttien ($x_2, x_3 \ldots . x_n$) välinen suoraviivainen regressioyhtälö (vrt. CRAMÉR 1946, ss. 302—306), joka on yleistä muotoa

$$x_1 = a_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + \ldots\ldots + a_n x_n \tag{1}$$

Kertoimet a voidaan määrätä havaintoaineiston perusteella sen nojalla, että kaavan (1) mukaan laskettujen x_1-arvojen ja todella havaittujen x_1-arvojen erotusten neliöiden summan on oltava mahdollisimman pieni. On kuitenkin yksinkertaisempaa käsitellä havaittujen suureiden $x_1, x_2, \ldots x_n$ asemesta näiden poikkeuksia keskiarvoistaan $m_1, m_2, \ldots m_n$, jolloin edellä esitetty kaava (1) kirjoitetaan muotoon

$$x_1 - m_1 = b_{12:34\ldots n}(x_2 - m_2) + b_{13:24\ldots n}(x_3 - m_3) + \ldots + b_{1n:23\ldots(n-1)}(x_n - m_n) \tag{2}$$

Kertoimet b ovat ns. *osittaisregressiokertoimia*. Niiden alaviitat on jaettu kahteen ryhmään: edellisen ryhmän ensimmäinen numero ilmoittaa suureen, jota pidetään funktiona, ja toinen numero sen riippumattoman muuttujan, johon kerroin kuuluu; jälkimmäisen ryhmän numerot osoittavat kaikkia muita riippumattomia muuttujia, jotka on laskuissa otettu huomioon. Kertoimet b voidaan laskea edellä mainitun minimivaatimuksen nojalla.

Käytännössä on kuitenkin edullisempaa määrätä kertoimet toisella tavalla, jolloin samalla saadaan sangen havainnollinen kuva siitä, miten voimakkaasti suure x_1 riippuu eri suureista x_2, x_3, . . . x_n. Yksinkertaisuuden vuoksi esitetään menetelmä tässä vain sitä tapausta varten, että tutkittavia suureita on neljä.

Lähtökohtana tutkittavien suureiden väliset kaksittaiset korrelaatiokertoimet r_{12}, r_{13}, r_{14}, r_{23}, r_{24}, r_{34} lasketaan ensin yleistä muotoa $r_{mn;\,p}$ olevat *osittaiskorrelaatiokertoimet* kaavasta

(3) $$r_{mn;\,p} = \frac{r_{mn} - r_{mp} \cdot r_{np}}{\sqrt{(1 - r^2_{mp})\,(1 - r^2_{np})}}$$

Näin saadaan kertoimet, jotka ilmoittavat funktion ja yhden argumentin välisen riippuvuuden, kun yhden muun suureen vaihtelun vaikutus on vuorotellen eliminoitu edellä esitetyn parhaan lineaarifunktion menetelmän avulla. Osittaiskorrelaatiokertoimet, joissa molempien muiden tekijäin vaikutus on kulloinkin otettu huomioon, voidaan laskea vastaavasti kaavasta

(3 a) $$r_{1m;\,np} = \frac{r_{1m;\,n} - r_{1p;\,n} \cdot r_{mp;\,n}}{\sqrt{(1 - r^2_{1p;\,n})\,(1 - r^2_{mp;\,n})}}$$

Kerrannaiskorrelaatiokerroin $r_{1(234)}$ ilmaisee kaavan (2) mukaan laskettujen x_1-arvojen ja todella havaittujen x_1-arvojen välisen korrelaation, joten se antaa kuvan siitä, miten hyvin kaavan (2) mukaiset x_2:n, x_3:n ja x_4:n vaikutuksen huomioonottaen lasketut x_1-arvot sopivat yhteen todella havaittujen x_1-arvojen kanssa. Kerrannaiskorrelaatio voidaan laskea kaavasta

(4) $$r_{1(234)} = \sqrt{1 - (1 - r^2_{12})\,(1 - r^2_{13;2})\,(1 - r^2_{14;\,23})}$$

Kaavan (2) kertoimet b, osittaisregressiokertoimet, voidaan sitten suureiden hajonnan arvojen avulla laskea kaavasta

(5) $$b_{1m;\,np} = r_{1m;np}\,\frac{s_1}{s_m}\sqrt{\frac{(1 - r^2_{1n})\,(1 - r^2_{1p;\,n})}{(1 - r^2_{mn})\,(1 - r^2_{mp;\,n})}}$$

Olkoon x_1 orgaanisen fosforin suhteellinen määrä, x_2 hiilenpitoisuus, x_3 typenpitoisuus ja x_4 pH:n arvo. Kun lasketaan näiden väliset osittaiskorrelaatiokertoimet, kun kolmannen tekijän vaikutus on otettu huomioon, saadaan seuraavat tulokset:

$r_{12;\,3} = 0.461$	$r_{13;\,2} = 0.084$	$r_{14;\,2} = -0.133$
$r_{12;\,4} = 0.594$	$r_{13;\,4} = 0.527$	$r_{14;\,3} = -0.360$

Kun verrataan arvoa $r_{12} = 0.718$ arvoihin $r_{12;\,3} = 0.461$ ja $r_{12;\,4} = 0.549$, voidaan todeta, että typenpitoisuuden vaikutuksen eliminointi on alentanut jonkin verran orgaanisen fosforin suhteellisen määrän ja hiilenpitoisuuden välistä korrelaatiota. Orgaanisen fosforin osuuden ja typpiprosentin välinen vuorosuhde ($r = 0.625$) supistuu olemattomiin, kun hiilenpitoisuuden vaikutus eliminoidaan ($r_{13;\,2} = 0.084$), mutta pH:n huo-

mioonottaminen ei vaikuta läheskään niin paljon. Orgaanisen fosforin suhteellisen määrän ja pH:n välinen vuorosuhde ($r_{14} = -0.514$) alenee huomattavasti, kun hiilenpitoisuuden vaikutus eliminoidaan ($r_{14;2} = -0.133$), mutta melkoista vähemmän, kun typenpitoisuuden vaikutus eliminoidaan ($r_{14;3} = -0.360$).

Jos molemmat muut tekijät otetaan laskuissa huomioon, saadaan seuraavat korrelaatiokertoimet:

$$r_{12;34} = 0.494 \qquad r_{13;24} = 0.058 \qquad r_{14;23} = -0.118$$

Näiden arvojen mukaan *maan orgaanisen fosforin suhteellinen määrä riippuu selvästi, joskaan ei erityisen voimakkaasti, maan kokonaishiilen arvoista mutta ei sen sijaan ollenkaan typenpitoisuudesta*. Se, että $r_{13} = 0.625$, johtuu hiilen- ja typenpitoisuuden välisestä kiinteästä vuorosuhteesta ($r_{23} = 0.825$), joka muuttuu vain vähän, kun pH:n vaikutus eliminoidaan ($r_{23;4} = 0.796$). *pH:lla ei myöskään ole sanottavaa suoranaista vaikutusta siihen, miten suuri osa maan fosforista on orgaanisena.*

Näitä tuloksia voidaan pitää verraten luotettavina, sillä kerrannaiskorrelaatiokerroin $r_{1(234)} = 0.690$, mikä osoittaa, että käytetty lineaarinen regressio soveltuu melko hyvin tähän aineistoon.

Osittaisregressiokertoimiksi saadaan kaavan (5) mukaan

$$b_{12;34} = 0.623 \qquad b_{13;24} = 0.146 \qquad b_{14;23} = -2.72$$

Orgaanisen fosforin suhteellinen määrä, x_1, on näin ollen vastaavien C $^0/_0$:n, x_2, N $^0/_{00}$:n, x_3, ja pH:n, x_4, arvojen perusteella

$$x_1 = 0.623\, x_2 + 0.146\, x_3 - 2.72\, x_4 + 51.8$$

Voidaan siis sanoa, että keskim. 10 $^0/_0$:a suurempaa hiilenpitoisuutta vastaa 6 $^0/_0$ suurempi ja pH-astetta korkeampaa reaktiota 3 $^0/_0$ pienempi orgaanisen fosforin suhteellinen määrä. Typenpitoisuuden vaikutus on siksi pieni, ettei sitä tarvitse ottaa huomioon juuri muitten kuin turvemaitten kohdalla.

Myös *maan orgaanisen fosforin absoluuttisen määrän (1) ja hiilenpitoisuuden (2) välillä vallitsee verraten kiinteä vuorosuhde* $r_{12} = 0.610 \pm 0.063$, jota maan liukenevan kokonaisfosforin (3) ja pH:n (4) vaikutuksen eliminointi ei sanottavasti häiritse: $r_{12;3} = 0.662$, $r_{12;4} = 0.576$ ja $r_{12;34} = 0.545$. Toisaalta *maan orgaanisen fosforin määrä riippuu selvästi myös kokonaisfosforista:* $r_{13} = 0.592 \pm 0.065$, $r_{13;2} = 0.648$, $r_{13;4} = 0.662$ ja $r_{13;2} = 0.639$. Orgaanisen fosforin ja pH:n välinen negatiivinen vuorosuhde on heikko ja häviää, kun hiilenpitoisuuden vaikutus eliminoidaan ($r_{14} = -0.282$, $r_{14;2} = 0.147$). Kerrannaiskorrelaatiokerroin on tässä tapauksessa 0.808, joten nämä lineaarista regressiomenetelmää käyttäen saadut arvot ovat verraten luotettavat. Orgaanisen fosforin, x_1, (mg/kg), kokonaishiilen, x_2 ($^0/_0$), happo-emäsuutossa liukenevan kokonaisfosforin,

x_3 (mg/kg), sekä pH:n, x_4, arvojen väliseksi regressioyhtälöksi saadaan käsitellyn aineiston perusteella

$$x_1 = 15.8\, x_2 + 0.282\, x_3 - 30.0\, x_4 + 328$$

Sen mukaan kymmentä prosenttia suurempi hiilenpitoisuus tekee mahdolliseksi 160 mg/kg suuremman orgaanisen fosforin määrän, 100 mg:a suurempi kokonaisfosforin määrä kiloa kohden noin 30 mg suuremman orgaanisen fosforin määrän samoin kiloa kohden, mutta pH-astetta korkeampi reaktio alentaa orgaanisen fosforin määrää 30 mg:lla kilossa.

Sekä tässä että aikaisemmin lasketussa regressioyhtälössä pH:n vaikutus näyttää kovin suurelta. Mutta on otettava huomioon, että reaktion vaihtelut ovat pienet, yleensä pari pH-astetta, kun taas hiilenpitoisuus voi vaihdella 1:stä 50:een prosenttiin ja kokonaisfosforin määrät 500 -7 000 mg/kg.

Taulukko 5. Eräitten tekijöiden vaikutus koemaiden orgaanisen fosforin määrään.

Table 5. The influence of some factors on the organic phosphorus content of the experiment soils.

Näyte *Sample*	pH	C %	N ‰	Org. P_2O_5 % tot. P_2O_5: määritetty *determined*	Org. P_2O_5 % tot. P_2O_5: laskettu *calculated*	Tot. P_2O_5 mg/kg	Org. P_2O_5 mg/kg: määritetty *determined*	Org. P_2O_5 mg/kg: laskettu *calculated*	Org. P ‰	C/N	C/org.P	N/org.P
1. Hiekka *Sand*	6.15	1.68	1.29	24	36	820	200	400	0.09	13.0	187	14.3
2. Hieta *Silt*	5.80	3.29	2.44	50	38	1 170	590	540	0.26	13.5	127	9.4
3. Jäykkä savi *Heavy clay*	5.95	2.75	2.72	50	37	2 270	1 130	840	0.49	10.1	56	5.5
4. Hietasavi *Silt clay*	5.90	2.88	2.52	58	38	1 110	640	570	0.28	11.4	103	9.0
5. Kevyt savi *Light clay*	6.50	3.60	3.04	30	37	3 170	940	1 140	0.41	11.8	88	7.4
6. Urpasavi *Muddy clay*	4.65	7.54	4.64	42	43	2 070	860	950	0.37	16.3	204	12.5
7. Lieju *Mud*	5.25	5.51	5.04	35	41	2 480	870	1 010	0.38	10.9	145	13.3
8. Hiekkamulta *Sandy mull*	6.20	5.75	5.04	50	39	3 440	1 730	1 260	0.75	11.4	77	6.7
9. Mutasuoturve *Swamp peat*	4.55	30.6	16.2	68	58	2 780	1 900	1 460	0.83	18.9	369	19.5
10. —»—	4.45	39.4	25.6	74	68	2 430	1 790	1 500	0.78	15.4	505	32.8
11. Rahkaturve *Bog peat*	5.50	26.6	16.0	78	56	3 870	3 030	1 670	1.32	16.6	202	12.1
12. —»—	5.04	30.5	16.8	80	58	2 930	2 330	1 490	1.02	18.2	299	16.5

7967—47

Kun saatuja regressioyhtälöitä sovellettiin orgaanisen fosforin arvojen laskemiseen, saatiin tutkitusta aineistosta erittäin yhtäpitäviä tuloksia. Sen sijaan 12:sta koemaasta (taulukko 5) lasketut arvot eivät olleet yhtä tyydyttäviä. Tähän lienee osaltaan syynä se, etteivät nämä näytteet edusta erityisen tyypillisiä tapauksia, kuten jo edellä todettiin.

Edellä esitetyt tilastollisen tutkimuksen tulokset osoittavat sekä orgaanisen fosforin suhteellisen että absoluuttisen määrän riippuvan oleellisesti maan hiilenpitoisuudesta. Sen vuoksi on todennäköistä, että *mikrobien energiatalous on ratkaiseva tekijöitä tässä suhteessa.* Jos voitaisiin selvittää mikrobeille käyttökelpoisen hiilen määrät ja käyttää näitä arvoja kokonaishiilen asemesta, saataisiin varmasti vielä paljon selvempi riippuvuus. Maan kokonaisfosforin määrällä on tietysti merkitystä orgaanisen fosforin arvojen suuruusluokan säätäjänä, mutta muitten tekijöiden, typen pitoisuuden ja pH:n vaikutus on välillistä. Samoin lienee sellaisten mikrobeille tärkeiden seikkojen kuin maan tuuletus-, lämpö- ja kosteussuhteiden laita. Vaihtuvan kalkin määrillä ei näytä olevan välillistäkään vaikutusta. Eräänä oleellisena tekijänä on toisaalta otettava huomioon maan kyky pidättää orgaanisia fosforiyhdistyksiä sellaiseen muotoon, etteivät mikrobit pysty niitä hajoittamaan. Täten maahan voi kerääntyä huomattavasti enemmän orgaanista fosforia, kuin sen hiilenpitoisuus edellyttäisi; ilmiö on havaittavissa useiden koemaiden kohdalla.

Taulukosta 4 ovat nähtävissä myös näytteiden hiilen, typen ja orgaanisen fosforin keskinäiset suhteet. Hiekkamaitten C/org. P on keskim. 151 ± 64, savimaitten 115 ± 37 ja turvemaitten 701 ± 356. Hajonta on verraten suuri, mutta arvot osoittavat silti selvästi, että kivennäismaitten hiilen ja orgaanisen fosforin määrien suhde on paljon alempi kuin orgaanisten maalajien. *Orgaanista fosforia kasaantuu maahan humifioitumisen edistyessä,* sillä suhde C/org. P. on sitä pienempi, mitä alempi vastaava C/N:n arvo on. Näiden välinen kokonaiskorrelaatio on 0.883 ± 0.022.

Savimaitten tasainen aineisto näyttää viittaavan siihen, että *humuksessa on pyrkimystä myös vakinaiseen hiilen ja orgaanisen fosforin suhteeseen.* Tämä humuksen hiilen ja orgaanisen fosforin suhde on 100—150. Vaihtelut lienevät suhteellisesti suuremmat kuin vastaavien C/N-arvojen. Esim. käsitellyssä aineistossa hiekkamaitten C/N oli keskim. 16 ± 3 savimaitten 16 ± 3 ja turpeitten 25 ± 8.

Typen ja orgaanisen fosforin suhde on kivennäismaissa yleensä 5—15, turvemaissa taas noin nelinkertainen. Koska kivennäismaitten orgaaninen aines on tavallisesti humifioituneempaa kuin turvemaitten *on mahdollista, että orgaaninen fosfori mineraloituu hitaammin kuin humuksen typpiyhdistykset.* Selvää vuorosuhdetta ei kuitenkaan ole C/N:n ja N org.P:n arvojen välillä: r = 0.348 ± 0.088. AUTEN (1922, s. 123) on tehnyt samansuuntaisia havaintoja.

c. *Eräitä havaintoja orgaanisen fosforikompleksin ominaisuuksista ja kokoonpanosta.*

Kun maanäytteen orgaaninen fosfori määritetään jollain uuttomenetelmällä, ei läheskään kaikki orgaaninen aines liukene. Näin on laita myös happo-emäsuutossa. Tämä näkyy taulukosta 6, jossa esitetään orgaanisen aineksen ja orgaanisen fosforin keskinäiset suhteet koemaitten happo- ja emäsuutteissa. Uutteiden hiilenpitoisuus on saatu SIMONin (1936, s. 275) $KMnO_4$-hapetuksella, joka VUORISEN (1946, s. 18) havaintojen mukaan soveltuu hyvin maan vesiuutteiden orgaanisen aineksen määrittämiseen, mutta jonka todettiin antavan myös ammoniakkiuutteista samat arvot kuin ALTENin ym. (1935) dikromaattimenetelmä. Orgaanisen aineksen on oletettu sisältävän 58 % hiiltä.

Orgaanisen fosforin osuus (P_2O_5:na) orgaanisesta aineksesta vaihtelee 0.3 %:sta 2.4 %:iin ja on, kuten edellä koemaitten C/org. P- ja C/N-suhteita vertailtaessa todettiin, yleensä sitä suurempi, mitä humifioituneempaa maan orgaaninen aines on. Useimmissa näytteissä on suhteellisen runsaasti happoon liukenevaa miltei väritöntä orgaanista ainesta, joka sisältää melkoisen osan orgaanisesta fosforista. Sen orgaanisen fosforin pitoisuus on 2—5 kertaa niin suuri kuin koko orgaanisen aineksen, ja vastaava humifioitumisasteen vaikutus on havaittavissa siinäkin. Emäs uuttaa tietenkin paljon enemmän orgaanista ainesta kuin happo, kivennäismaista noin 3—7-kertaisesti, turvemaista yli kymmenkertaisesti, mutta 35—58 % jää kuitenkin liukenematta. Emäkseen liukeneva orgaaninen aines sisältää — urpasavea ja liejua lukuunottamatta — niukemmin orgaanista fosforia kuin happoon liukeneva.

Koska 85—93 % koemaitten kokonaisfosforista uuttui happo-emäskäsittelyssä ja liukenemattomaan osaan sisältyy mineraalikiteidenkin sisässä oleva fosfori, korkeintaan muutama prosentti orgaanisesta fosforista voi olla tässä jäännöksessä. Se sisältää kuitenkin noin puolet maan koko orgaanisesta aineksesta ja todennäköisesti myös melkoisen osan typpiyhdistyksistä (vrt. HOBSON ja PAGE 1932). Näin ollen *maan orgaanista fosforia on pidettävä hiili- ja typpiyhdistyksiin verrattuna helposti liukenevana.*

Orgaanisen fosforin jakaantumista humuksen eri fraktioihin voidaan selvittää edelleen tarkastamalla emäkseen liukenevaa osaa. Kun ammoniakkiuutteen α-humus saostetaan tavalliseen tapaan hapolla epäorgaanisen fosforin määritystä varten, jää suodokseen melko paljon myös orgaanista fosforia, kuten taulukossa 7 esitetyt arvot osoittavat. Sen prosenttinen osuus orgaanisesta fosforista vaihtelee 0:sta miltei 40:een, ja sen arvot edustanevat sitä happoon liukenevan orgaanisen fosforin osaa, joka syystä tai toisesta ei päässyt liukenemaan happouutossa. Eräänä liukenemista estävänä tekijänä voi olla, että kyseessä olevat yhdistykset ovat

Taulukko 6. Maan orgaanisen aineksen ja orgaanisen fosforin liukeneminen happo-emäsuutossa.

Table 6. Dissolution of soil organic matter and organic phosphorus by acid-alkali extraction.

Näyte *Sample*	Maassa *In the soil*			4-n H_2SO_4 uuttaa *Extracted by 4-n H_2SO_4*					5 % NH_4OH uuttaa *Extracted by 5 % NH_4OH*					Liukenematonta org. ain. *Insoluble org. matter* %
	org. ainesta *org. matter* mg/g	org. P_2O_5		org. ainesta *org. matter*		org. P_2O_5			org. ainesta *org. matter*		org. P_2O_5			
		mg/g	% org. ain. *of org. matter*	mg/g	%	mg/g	%	% liuenn. org. ain. *of dissolved org. matter*	mg/g	%	mg/g	%	% liuenn. org. ain. *of dissolved org. matter*	
1. Hiekka — *Sand*	29.0	0.20	0.7	7.1	24	0.11	55	1.6	12.0	41	0.09	45	0.8	35
2. Hieta — *Silt*	56.0	0.59	1.1	7.4	13	0.23	39	3.1	26.0	46	0.36	61	1.4	41
3. Jäykkä savi — *Heavy clay*	47.4	1.13	2.4	6.0	13	0.30	27	5.0	21.0	44	0.83	73	4.0	43
4. Hietasavi — *Silt clay*	49.6	0.64	1.3	3.5	7	0.17	27	4.9	18.0	36	0.47	73	2.6	57
5. Kevyt savi — *Light clay*	62.0	0.94	1.5	3.3	5	0.17	18	5.2	26.0	42	0.77	82	3.0	53
6. Urpasavi — *Muddy clay*	121.0	0.86	0.7	7.1	6	0.09	10	1.3	51.0	42	0.77	90	1.5	52
7. Lieju — *Mud*	96.6	0.87	0.9	10.5	11	0.21	24	2.0	32.0	33	0.66	76	2.1	56
8. Hiekkamulta — *Sandy mull*	99.1	1.73	1.7	11.0	11	0.42	24	3.8	42.0	42	1.31	76	3.1	17
9. Mutasuoturve — *Swamp peat*	452.0	1.90	0.4	17.2	4	0.34	18	2.0	250.0	55	1.56	82	0.6	11
10. »	663.0	1.79	0.3	21.8	3	0.42	23	1.9	320.0	48	1.37	77	0.4	19
11. Rahkaturve — *Bog peat*	458.0	3.03	0.7	22.4	5	0.79	26	3.5	230.0	50	2.24	74	1.0	15
12. »	480.0	2.33	0.5	25.5	5	0.49	21	1.9	290.0	60	1.84	79	0.6	35

sitoutuneet maan kolloidikompleksiin ja vapautuvat siitä vasta, kun kompleksi hajaantuu emäksen vaikutuksesta. Tätä mahdollisuutta ovat myös esimerkiksi DYER ja WRENSHALL (1941 a, s. 162) pitäneet todennäköisenä. MATTSONin (1946, s. 214) toteamus, että on olemassa fytiinin ja proteiinin yhdistys, joka muodostuu proteiinin isoelektrisen pisteen alapuolella ja on vaikeasti happoon liukeneva, mutta liukenee emäkseen helposti, tukee tätä olettamusta. Happoon liukenevaa orgaanista fosforia on kaikissa näytteissä 51—60 % orgaanisen fosforin kokonaismäärästä.

Taulukko 7. Humuksen eri fraktioiden orgaaninen fosfori mg/kg ja % org. P_2O_5:n kokonaismäärästä.

Table 7. Organic phosphorus in various fractions of humus mg/kg and per cent of total organic P_2O_5.

Näyte *Sample*	Org. P_2O_5 happo-uutteessa *in acid extract*		β-humuksessa *in β-humus*		yht. happoon liuk. *total in acid soluble*		α-humuksessa *in α-humus*	
	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
1. Hiekka — *Sand* ...	110	55	0	0	110	55	90	45
2. Hieta — *Silt*	230	39	120	20	350	59	240	41
3. Jäykkä savi — *Heavy clay*	300	27	360	32	660	58	470	42
4. Hietasavi — *Silt clay*	170	26.5	170	26.5	340	53	300	47
5. Kevyt savi — *Light clay*	170	18	310	33	480	51	460	49
6. Urpasavi — *Muddy clay*	90	10	390	45	480	55	380	45
7. Lieju — *Mud*	210	24	260	30	470	54	400	46
8. Hiekkamulta — *Sandy mull*	420	24	600	35	1 020	59	710	41
9. Mutasuoturve — *Swamp peat*	340	18	740	39	1 080	57	820	43
10. —»—	420	23	530	30	950	53	840	47
11. Rahkaturve — *Bog peat*	790	26	1 020	34	1 810	60	1 220	40
12. —»—	490	21	700	30	1 190	51	1 140	49

Toistaiseksi tunnetuista maaperän orgaanisista fosforiyhdistyksistä ainakin fytiini ja muut inositolifosfaatit liukenevat laimeihin happoihin (WRENSHALL ja DYER 1941, BOWER 1945). Näissä uutoissa käytetty 4-n H_2SO_4 liuottanee seskvioksidienkin sitoman fytiinin. Nukleiiniaineiden ja niiden johdannaisten liukenemisesta esiintyy kirjallisuudessa jonkin verran ristiriitaisia tietoja. Nukleoproteiinit ja nukleiinit eivät liukene happoihin ja saostuvat, kun emäsliuos tehdään happameksi (FORBES ja KEITH 1914, s. 15). Nukleiinihapot suhtautuvat esimerkiksi POTTERin ja SNYDERin (1916, s. 63) sekä MICHAELin ja HEIDECKERin (1940, s. 359) mukaan samoin, mutta SHOREY (1913, s. 39) taas ilmoittaa eristäneensä

niitä α-humuksen happamesta suodoksesta. SHOREYn tutkimuksissa saostunut α-humus ei sisältänyt lainkaan tai vain hyvin vähän orgaanista fosforia. YOSHIDA (1940, s. 82) tuli samaan tulokseen. Sen sijaan DYER ja WRENSHALL (1941 a, s. 164) saivat ainoastaan 10 % orgaanisesta fosforista α-humuksen suodokseen ja sidottuaan raudan oksalaattikompleksiksi ennen saostamista 35—40 %. Yli puolet siitä voitiin identifioida fytiini fosforiksi, loppu oli suureksi osaksi nukleiinihappoja.

Näiden tietojen perusteella on verraten vaikeaa päätellä taulukossa 7 esitettyjen fraktioiden orgaanisen fosforin kokoonpanoa. Jo sekin seikka, että reaktio, jossa emäsuutteen humuksen saostuminen tapahtui, on näissä tutkimuksissa erilainen, estää luotettavien johtopäätösten teon. Yksinkertaisinta olisi olettaa, että α-humuksen fosfori olisi proteiinien tai yleensä typellisten yhdistysten yhteydessä olevaa ja happoon liukeneva etupäässä fytiiniä sekä inositolifosfaatteja, lisäksi mahdollisesti joitain nukleiinihappoja. Sokerifosfaatit, mikäli sellaisia on, sisältyvät luultavasti osittain hydrolysoituneena jo happouutteeseen, samoin fosfatidit. BOWERin (1945) analysoimissa maissa fytiinin ja inositolifosfaattien osuus oli 40—19 % 1 %:lla suolahapolla käsitellyn maan emäsuutteen orgaanisesta fosforista, joten edellä esitetty olettamus happoon liukenevan fosforin luonteesta ei ole aivan mahdoton.

Niin mielenkiintoista kuin olisikin ollut yrittää tarkemmin selvittää maaperän orgaanisen fosforikompleksin kokoonpanoa, siihen ei ollut tilaisuutta tämän työn puitteissa jo tarpeellisten reagenssien ja välineiden puutteen takia. Seuraava esitys nojautuu tässä suhteessa sen vuoksi nykyisin kirjallisuudessa vallitsevaan käsitykseen, jonka mukaan lähes puolet maaperän orgaanisesta fosforista on fytiininä ja inositolifosfaatteina ja loput nukleiinihappoina, jotka osittain eroavat rakenteeltaan tähän asti tunnetuista, sekä mahdollisesti muinakin niiden kaltaisina yhdistyksinä, lisäksi muutama prosentti fosfatidiaineina ja ehkä joissain tapauksissa hiukan sokerifosfaatteinakin (YOSHIDA 1940, DYER ja WRENSHALL 1941 b, BOWER 1945).

5. Maan orgaanisen fosforikompleksin muodostumisesta.

Maan orgaanista fosforia tutkittaessa on pidettävä mielessä, ettei se, enempää kuin maan muukaan orgaaninen aines, ole muuttumaton, tiettyjen kemiallisten yhdistysten seos, vaan jatkuvasti dynaamisessa tilassa oleva aineskompleksi. Sen muodostavat kulloinkin kaikki maan fosforia sisältävät orgaaniset yhdistykset, ja mikrobien rakennus- ja hajoitustoiminta muuttaa alituisesti sen kokoonpanoa ja määrää.

Nykyinen biologinen humuksentutkimus on kyennyt monipuolisesti selvittämään humuksen luonnetta seuraamalla sen muodostumista maa-

han joutuvista raaka-aineista. Seuraavassa yritetään samaa periaatetta noudattaen valaista orgaanisen fosforikompleksin kokoonpanoa ja ominaisuuksia.

a. *Maan orgaanisen fosforin lähteistä.*

Maahan tulee orgaanisina yhdistyksinä olevaa fosforia kasvien ja eläinten jätteinä sekä mikrobiaineksena. Mikrobiainesta syntetisoituu jatkuvasti enemmän tai vähemmän, mutta vuosittain maahan jäävä kasvien juuristo ja sänki muodostanevat määrältään suurimman orgaanisen aineksen lisäyksen. Karjanlannan merkitys on vähäisempi, koska sitä annetaan tavallisesti kierrolle vain kerran. Vihantalannoitus toisi maahan runsaasti orgaanista ainesta, mutta meikäläisissä oloissa se tulee harvoin kysymykseen.

Yleensä näyttää vallitsevan verraten epäselvä käsitys siitä, minkälaisina yhdistyksinä maahan tulevan orgaanisen aineksen fosfori on. Kirjallisuudessa esiintyy kyllä tietoja joittenkin kasvi- ja mikrobiaineksen fosforiyhdistysten määristä, mutta täydellisiä fosforin fraktiointeja on suoritettu hyvin vähän. Sen vuoksi lienee aiheellista yrittää aluksi selvittää hajaantumattoman kasviaineksen, mikrobien ja sonnan fosforiyhdistyksiä.

Kypsän, vegetatiivisen kasviaineksen fosforista on hämmästyttävän suuri osa epäorgaanisena: LOCKETT (1938, s. 20) totesi HECKin ja WHITINGin (1927) parantamalla COLLISONin menetelmällä 63.27 % rukiinoljen fosforista epäorgaaniseksi, ja CHANG (1939, s. 93) samalla menetelmällä vehnänoljesta vastaavaksi arvoksi 48.78 %. DAMSGAARD-SORENSEN (1946, s. 667) ilmoittaa rukiinoljen fosforin olevan 72 %:sesti ja ohranoljen fosforin 78 %:sesti epäorgaanista. Kirjallisuudessa esiintyy kyllä toisenlaisiakin tietoja: KNOWLESin ja WATKINin (1932, s. 758) mukaan ei tuleentuneessa vehnänoljessa ollut enää lainkaan epäorgaanista fosforia. Tämä tulos tuntuu omituiselta ja johtunee todennäköisesti määritysvirheestä. Sen sijaan on uskottavaa, että puna-apilassa on ennen kukintaa vain 12—13 % fosforista epäorgaanisena (TSUDA 1909, s. 168). Kasvavan kasvin soluissahan suuri osa fosforista toimii hiilihydraattien rakennus-, kuljetus- ja varastoimisprosesseissa ja lienee tällöin enimmäkseen orgaanisesti sidottuna. Myös DAMSGAARD-SORENSEN viittaa tulostensa perusteella tähän seikkaan ja olettaa, että kasvin kypsyessä orgaanisen fosforin vapautumista jatkuu, kunnes 2/3—4/5 fosforista on epäorgaanisena. Orgaanisena oleva jäännös on ilmeisesti varsinaisten solun rakenneosien yhdistyksinä.

Fytiini on kehittyvien ja kypsien siementen tärkein orgaaninen fosforiyhdistys (SUZUKI ja YOSHIMURA 1906, AVERILL ja KING 1926, WEBSTER 1928, DE TURK ym. 1933), mutta kasvien vegetatiivisissa osissa sitä on luultavasti verraten vähän. DE TURK ym. ovat osoittaneet, että fytiini häviää maissin siemenistä nopeasti itämisen aikana eikä sitä esiinny maissi-

kasvin missään osassa ennen pölytystä. Kaksi viikkoa pölytyksen jälkeen fytiiniä voitiin todeta kehittyvissä siemenissä, mutta ei muualla. Lukuunottamatta KNOWLESin ja WATKINin tuloksia, joiden mukaan vehnän oljen fosforista oli fytiininä 40.8 % tähkimisen aikana ja 95 % tuleentuneena, vain HENRICI (1927, 1928) (ref. DE TURK ym. 1933, s. 123) on löytänyt kohtalaisesti fytiinifosforia vegetatiivisista kasvinosista. Tällöin oli kysymyksessä eräät Etelä-Afrikan heinäkasvien lehdet. Tosin TSUDA sai laimeaan suolahappoon liukenevaa orgaanista fosforia 54 % puna-apilan kokonaisfosforista, mutta siinä lienee muutakin kuin fytiiniä, mm. veteenliukenevat puna-apilan fosforiyhdistykset.

Kaikissa kasvinosissa on jonkin verran fosfatidiaineita. KNOWLESin ja WATKINin tutkimuksissa liukeni kuumaan absoluuttiseen alkoholiin 6.5 % tähkivän vehnän oljen ja 8.9 % tähkien fosforista sekä 4.0 % tuleentuneen vehnän oljen ja 2.9 % tähkien fosforista. MICHAELin ja HEIDECKERin (1940, s. 368) analyyseissä vastaava fraktio sisälsi 16 % kukkivan pinaatin lehtien ja 10 % varren fosforista. WEBSTERin (1928) mukaan lipoidifosforin osuus jyvien kokonaisfosforista on 5.5—0.5 %. TSUDA ilmoittaa 9 % puna-apilan fosforista lesitiiniksi.

Tärkeän kasviaineksen orgaanisten fosforiyhdistysten ryhmän muodostavat nukleiinihapot johdannaisineen. Tuman rakenneosina niitä on kaikissa soluissa. Koska tuman osuus nuoresta solusta on suurempi kuin vanhasta, olettavat MICHAEL ja HEIDECKER (1940, s. 366), että nuorissa kasveissa ja kasvinosissa on suhteellisesti enemmän fosforia nukleiiniaineina kuin vanhoissa. Heidän tutkimassaan korjuukelpoisessa pinaatissa oli vanhimmassa lehtiparissa 24 % ja neljännessä yli 40 % fosforista nukleiiniaineita. DE TURK ym. (1933, s. 129) taas ilmoittavat, että kuukauden ikäisen maissin fosforista oli nukleiinihappoina ja nukleoproteideina 9—15 %, mutta kuukautta vanhemman 22—29 %. TSUDAn mukaan oli puna-apilassa ennen kukintaa yhtä vähän nukleiinihappoja kuin lesitiiniä.

Fytiinin, fosfatidien ja nukleiinihappojen lisäksi TSUDA totesi »muina orgaanisina yhdistyksinä olevaa fosforia» 15 % kokonaismäärästä. Tähän ryhmään kuulunee, paitsi veteenliukenevia sokerin, glyseriinin ym. fosforiyhdistyksiä, myös tärkkelyksen yhteydessä esiintyvä fosfori (NORTHROP ja NELSON 1916), jota MICHAEL (1939, s. 166) ilmoittaa kauran tärkkelyksessä olevan 1.4—1.6 ‰ P_2O_5:na.

TSUDA (1909), DE TURK ym. (1933), MICHAEL (1939) sekä MICHAEL ja HEIDECKER (1940) ovat käyttäneet kasviaineksen fosforin fraktioimiseen samantapaisia menetelmiä. Fosfatidiaineet uutetaan eetterillä tai abs. etanolilla, fytiini sekä muut orgaaniset fosforihapon esterit ja epäorgaaninen fosfori laimealla etikka- tai suolahapolla ja jäännöksen katsotaan sisältävän nukleiinihappojen ja nukleoproteidien fosforin. Näiden menetelmien perusteella kehitettiin tätä tutkimusta varten seuraavanlainen fraktiointi:

1. Tutkittavaa ainetta uutettiin kahdesti tunnin ajan abs. etanolilla (uuttosuhde 1 : 50) vesihauteella pystyjäähdyttäjää käyttäen. Kuiviin haihdutetut uutteet yhdistettiin, poltettiin tuhkaksi ja fosfori määritettiin tavalliseen tapaan.

2. Jäännöstä uutettiin tislatulla vedellä huoneen lämpötilassa kahdesti tunnin ajan. Yhdistetyistä uutteista määritettiin epäorgaaninen ja kokonaisfosfori.

3. Vastaava käsittely 0.5-n HCl:lla kahdesti 2 tuntia.

4. Samoin 0.25-n NaOH:lla. Määritettiin vain kokonaisfosfori, koska uute ei sisältänyt epäorgaanista fosforia kuin mittausvirheitten rajoissa olevia määriä.

5. Emäsuuton jäännös poltettiin tuhkaksi ja sen sisältämä fosfori määritettiin.

Uutteet suodatettiin saman paperin läpi (Schleicher & Schüll Nr. 597 ∅ 11 cm), joka poltettiin viimeisen jäännöksen kanssa. Paperin sisältämä fosfori, 0.05 mg P jätettiin huomioonottamatta. Sopivin laimennuksin vältettiin uuttonesteissä olevien, fosforin määritystä häiritsevien ionien vaikutus.

Tällä tavoin saadaan verraten yksinkertaisesti määritetyksi: 1. abs. etanoliin liukeneva fosfatidien fosfori, 2. helposti (veteen) ja vaikeasti (happoon) liukeneva epäorgaaninen fosfori, 3. veteenliukeneva orgaaninen fosfori, joka sisältänee lähinnä sokerin fosforiyhdistyksiä ja helposti liukenevia nukleoproteideja, todennäköisesti myös orgaanisia kolloidisia fosfaatteja (vrt. Das 1945), 4. fytiinifosfori, jota happoon liukeneva orgaaninen fosfori suurimmaksi osaksi on, 5. nukleiinihappojen ja niiden johdannaisten fosfori, joka sisältyy emäkseen liukenevaan osaan ja jäännökseen. Jäännöksen fosfori poikkeaa todennäköisesti kokoonpanoltaan jonkin verran emäkseen liukenevasta tai solun muut ainesosat estävät mekaanisesti, mahdollisesti kemiallisestikin, siihen sidottuna sen uuttumisen emäkseen. Useissa tapauksissa jätettiin emäsuutto kokonaan pois, koska yhden arvon katsottiin riittävän edustamaan nukleiiniaineita. Joskaan tämä fraktiointi ei vedä ehdottoman tarkkaa rajaa eri fosforiyhdistysten välille, se antaa kuitenkin tyydyttävän selvän kuvan orgaanisen aineksen fosforin luonteesta, sikäli kuin orgaanisia fosforiyhdistyksiä nykyisin tunnetaan.

Kun tällä menetelmällä fraktioitiin erilaista Suomessa kasvanutta kasviainesta, saatiin taulukossa 8 esitetyt tulokset. Yleensä lähes puolet kasviaineksen fosforista on epäorgaanisena tai ainakin erittäin helposti hydrolysoituvina orgaanisina yhdistyksinä. Poikkeuksina ovat rahkasammal, jonka niukat fosforivarat tarvitaan solujen välttämättömiin rakenneosiin — yli 85 % fosforista onkin nukleiiniaineina —, sekä vehnänleseet, joiden fosfori on suurimmaksi osaksi varastoitunut fytiininä vararavinnoksi. Mutta leseissäkin on melkoinen määrä epäorgaanista fosforia, jota kasvinsolut ovat käyttäneet hiilihydraattien aineenvaihdossa ja muissa elintoiminnoissa. Kuten oli odotettavissa, fytiiniä on muussa aineksessa vähän. Fosfatidifosforia on myös niukasti, veteenliukenevia orgaanisia yhdistyksiä jonkin verran enemmän. Orgaanisen fosforin pääosa on, leseitä lukuunottamatta, nukleiiniaineina. Liukenematonta fosforia on hyvin vähän.

Taulukko 8. Kasviaineksen fosfori. P_2O_5 mg/g kuiva-ainetta. % kokonais-P_2O_5:sta.

Table 8. Phosphorus in plant material. P_2O_5 mg/g of dry matter, % of total P_2O_5.

Kasviaines *Plant material*	Tot. mg/g	Epäorg. *Inorg.*		Org.		a Abs. C_2H_5OH		b H_2O		c 0.5-n HCl		d 0.25-n NaOH		e Jäännöksessä *In residue*		d + e
						liuottaa org. P_2O_5 *dissolves org. P_2O_5*										
		mg/g	%	mg/g	%	mg/g	%	mg/g	%	mg/g	%	mg/g	%	mg/g	%	%
Rukiin olki — *Rye straw*	1.14	0.45	40	0.69	60	0.10	9	0.11	10	0.12	10	0.30	26	0.06	5	31
Kauran olki *Oat straw*	2.42	0.93	38	1.49	62	0.09	4	0.44	18	0.08	3.5	0.80	33	0.08	3.5	36.5
Apilaheinä — *Clover hay*	5.26	2.59	49	2.67	51	0.10	2	0.81	15.5	0.20	4	1.48	28	0.08	1.5	29.5
Kukkiva herne — *Pea, in flower*	4.10	2.25	55	1.85	45	0.19	4.5	0.41	10	0.04	1	1.09	26.5	0.12	3	29.5
Perunan juuret — *Roots of potato*	2.72	1.15	42	1.57	58	0.11	4	0.33	12	0.22	8	0.75	28	0.16	6	34
Perunan mukulat — *Tubers of potato*	4.58	2.02	44	2.56	56	0.05	1	0.34	7	0.40	9	—	—	1.77	39	39
Vehnän leseet *Wheat bran*	20.24	2.36	12	17.88	88	0.13	0.5	2.95	14.5	13.64	67	—	—	1.16	6	6
Sphagnum fuscum	1.11	0.04	4	1.07	96	0.03	3	0.05	4	0.04	4	0.89	80	0.06	5	85

Kasvinjätteissä maahan tuleva fosfori on siis suureksi osaksi epäorgaanisena ja nukleiinihappoina. Fosforia on yleensä niukasti, vain 0.1—0.3 % P_2O_5 kuiva-aineesta. Sen sijaan mikrobiaines sisältää hyvin runsaasti fosforia: STOKLASA (1911, s. 400) ilmoittaa *Azotobacter chroococcum*in kuiva-aineessa olevan 4.93—5.20 % ja *Bacillus mycoides*in kuiva-aineessa 4.07 % P_2O_5. Sienissä on yleensä vähemmän fosforia, CHANGin (1940, ss. 206–208) mukaan 1.2—3.9 %. Mikrobien fosforinpitoisuus riippuu kuitenkin kasvualustan käyttökelpoisen fosforiravinnon määrästä ja on maassa luultavasti melkoista pienempi, kuin nämä runsaasti fosforia sisältävillä elatusaineilla saadut arvot osoittavat.

Mikrobienkin fosforista lienee suurin osa nukleiiniaineina: STOKLASAn analyysien mukaan 79 % *Azotobacter*in ja 74 % *Bac. mycoides*in fosforista, TOTTINGHAMin ja HOFFMANin (1913, s. 302) mukaan noin puolet. Nukleiinihappojen huomattava osuus johtunee osittain siitä, että useilla mikrobeilla on vararavintona solussaan volutiinia, kokoonpanoltaan tymonukleiinihapoista eroavaa vapaata nukleiinihappoa (HENRICI 1934, ss. 131, 132). Sen määrä näyttää olevan verrannollinen kasvualustan fosforin väkevyyteen (HENRICI 1930, s. 188), mikä viittaa siihen, että mikrobien fosforinpitoisuuden vaihtelut johtuvat lähinnä volutiinin määrästä.

Osa mikrobien fosforista on fosfatidiaineina, edellä mainituissa bakteereissa ja eräissä muissa mikrobeissa STOKLASAn mukaan 7.6—8.6 %. Fytiinin osuus jäänee näin ollen pieneksi, mutta sitäkin lienee mikrobien soluissa. Luultavasti myös epäorgaanista ja sokerien kanssa esteröitynyttä fosforia on jonkin verran.

Taulukossa 9 esitetään tulokset, jotka saatiin fraktioimalla erilaista mikrobimassaa. Kantasienet ovat tavallisten metsäsienien, *Boletus-*, *Clavaria-*, *Hydnum-* ja *Lactarius*-lajien, itiöemiä, jotka kuivatettiin paloiteltuina ulkoilmassa, sekoitettiin ja jauhettiin hienoksi. Homeet ja sädesienimassa kasvatettiin ROUX-pulloissa CZAPEKin ravintoliuoksessa, jossa sakkaroosin asemesta oli hiilenlähteenä glukoosia. Viiden vuorokauden ikäinen kasvusto eroitettiin liuoksesta suodattamalla paperin läpi, pestiin huolellisesti tislatulla vedellä, kuivatettiin huoneen lämpötilassa ja hienonnettiin. *Saccharomyces* on tavallista kauppahiivaa, joka kuivatettiin ja jauhettiin. Bakteerimassa kasvatettiin VIRTASEN ja PULKIN (1933) käyttämässä ravintoliuoksessa. Kolmen vuorokauden ikäinen kasvusto erotettiin sentrifugoimalla, pestiin tislatulla vedellä, kuivatettiin huoneen lämpötilassa ja jauhettiin. *Monotospora-* ja *Bacillus mycoides*-kannat ovat Yliopiston Mikrobiologisen laitoksen kokoelmista, *Trichoderma* ja *Actinomyces* eristettiin mullasta.

Mikrobien kokonaisfosforin arvot osoittavat, että runsaasti fosforiravintoa sisältäneessä elatusaineessa kasvaneissa homeissa on melkoisesti enemmän fosforia kuin luonnossa kehittyneissä sienissä. Tämän eron ei tarvitse kuitenkaan johtua erilaisesta fosforinsaannista, vaan se voi olla

Taulukko 9. Mikrobien forfori. P_2O_5 mg/g kuiva-ainetta, % kokonaisfosforista.

Table 9. Phosphorus in microorganisms. P_2O_5 mg/g of dry matter, % of total phosphorus.

Laji *Species*	Tot. mg/g	Epäorg. *Inorg.*		Org.		a Abs. C_2H_5OH		b H_2O		c 0.5-n HCl		d 0.25-n NaOH		e Jäännöksessä *In residue*		d + e
						liuottaa org. P_2O_5 *dissolves org. P_2O_5*										
		mg/g	%	mg/g	%	mg/g	%	mg/g	%	mg/g	%	mg/g	%	mg/g	%	%
Kantasienet *Mushroom fungi*	13.20	6.94	53	6.26	47	0.59	4	2.49	19	0.55	4	1.86	14	0.77	6	20
Trichoderma köningi	20.49	3.97	19	16.52	81	1.68	8	4.35	21	1.36	7	4.27	21	4.86	24	45
Monotospora daleae	20.63	3.22	16	17.41	84	2.42	12	6.84	33	3.55	17	3.80	18	0.80	4	22
Saccharomyces	24.47	14.41	59	10.06	41	0.38	1.5	2.84	11.5	2.43	10	2.66	11	1.75	7	18
Actinomyces violaceus ruber	46.98	5.58	12	41.40	88	1.53	3	6.88	15	16.49	35	12.60	27	3.90	8	35
Bacillus mycoides	46.28	14.62	32	31.66	68	5.98	13	1.46	3	5.44	12	17.16	37	1.62	3	40

organismeille luonteenomaista. Onhan sädesienessä yli kaksi kertaa niin paljon fosforia kuin samassa elatusaineessa kasvaneissa homeissa. Myös *Bac. mycoides*in fosforinpitoisuus osoittaa, että pienemmät organismit sisältävät runsaammin fosforia kuin kookkaammat.

Mikrobien fosforin kokoonpano vaihtelee paljon. Kantasienissä ja hiivassa on niin runsaasti epäorgaanista fosforia, että joutuu epäilemään osan vapautuneen kuivatuksen aikana tapahtuneessa autolyysissä. Tosin nämä molemmat edustavat suhteellisesti iäkkäämpää kasvustoa kuin muut tutkitut mikrobit, joten ero voi johtua kehitysvaiheestakin. Homeitten fosforiyhdistysten erilaiset määrät ovat osittain selitettävissä sen perusteella, että *Trichoderma*-kasvustossa oli muodostunut tavattoman runsaasti itiöitä, joiden fosfori on todennäköisesti vaikeammin uutettavissa kuin vegetatiivisten solujen. Kaikissa mikrobeissa on niukanlaisesti fosfatidifosforia, huomattavasti enemmän veteenliukenevia orgaanisia yhdistyksiä ja fytiiniä etenkin sädesienessä ja *Monotospora*ssa yllättävän paljon. On mahdollista, että osa nukleiinihappoja on uuttunut jo veteen tai suolahappoon, sillä niiden määrä jää muuten odottamattoman pieneksi.

Karjanlanta, joka on enemmän tai vähemmän hajaantunutta kasviainesta ja mikrobimassaa, lienee fosforin määrän ja laadun kannalta suunnilleen edellisten keskivaiheilla. Huolimatta siitä, että karjanlannan fosforin lannoitusarvosta on paljon kiistelty, kirjallisuudessa esiintyy hyvin vähän tietoja sen kokoonpanosta. JEGOROV (1910) (ref. LÖHNIS 1935, s. 453) ilmoittaa, että lannan fosforista on

75.33—92.08 % vaikeasti liukenevia orgaanisia yhdistyksiä,
7.42—21.49 % epäorgaanista,
0.34— 2.55 % fytiininä ja
0.16— 0.84 % fosfatidiaineina.

DAMSGAARD-SORENSENin (1946, s. 667) mukaan vain 18 % karjanlannan fosforista on orgaanisena. CHAMINADE (1944, s. 36) on analysoinut kaksi lantanäytettä DE TURKin ym. (1933) menetelmällä ja sai seuraavat tulokset:

fosfolipoideina	hyvin palaneessa	lannassa	2.8 %,	huonosti	palaneessa	4.6 %
epäorgaanisena fosforina	»	»	24.6 »	»	»	35.6
liukenevana orgaanisena	»	»	25.9 »	»	»	19.2 »
liukenemattom. orgaanisena	»	»	46.7 »	»	»	40.6 »

Karjanlannan fosforin kokoonpano vaihtelee siis tavattomasti. Eläinlaji, ruokinta ja ulosteiden talteenottotapa sekä humifioitumisaste lienevät tärkeimmät syyt tähän.

Taulukossa 10 on esitetty arvot, jotka saatiin fraktioimalla eri eläinlajien sontaa. Näytteet otettiin tuoreista ulosteista, koska haluttiin saada käsitys sonnasta sellaisenaan ilman turvepehkun tai oljen aiheuttamia

Taulukko 10. Sonnan fosfori. P_2O_5 mg/g kuiva-ainetta, % kokonaisfosforista.

Table 10. Phosphorus in fresh dung. P_2O_5 mg/g of dry matter, % of total phosphorus.

Eläin *Animal*	Tot. mg/g	Epäorg. *Inorg.*		Org.		a Abs. C_2H_5OH liuottaa org. P_2O_5 *dissolves org P_2O_5*		b H_2O		c 0.5-n HCl		d 0.25-n NaOH		e Jäännöksessä *In residue*		d + e
		mg/g	%	mg/g	%	mg/g	%	mg/g	%	mg/g	%	mg/g	%	mg/g	%	%
Hevonen — *Horse*	11.11	7.10	64	4.01	36	0.18	1.5	0.48	4.5	0.71	6.5	2.04	18	0.60	5.5	23.5
Nauta — *Cattle*	8.95	4.81	54	4.14	46	0.09	1	0.35	4	0.48	5	2.60	29	0.62	7	36
Lammas — *Sheep*	16.70	7.03	42	9.67	58	0.32	2	0.43	2.5	3.12	19	4.27	25.5	1.53	9	34.5
Sika — *Pig* ..	20.01	13.44	67	6.57	33	0.30	1.5	0.37	2	1.80	9	3.24	15	0.86	4.5	20.5
Kana — *Hen*	22.26	9.62	43	12.64	57	0.15	1	0.82	4	8.74	39	2.54	11	0.39	2	13
Naudan lanta *Cattle manure*	9.58	3.14	33	6.44	67	0.14	1	0.17	2	1.38	14	3.70	39	1.05	11	50

muutoksia. Lisäksi analysoitiin näyte turvepehkulla talteenotettua hyvin palanutta naudanlantaa. Tuoreet massat kuivatettiin kuivauskaapissa alle + 40° C:n lämpötilassa ja jauhettiin.

Ruokinnan erilaisuus lienee tärkeimpänä syynä siihen, että eri eläinlajien sonnan fosforinpitoisuus on näinkin erilainen. Fosforiyhdistyksissä on sen sijaan vähemmän eroa. Yleensä keskimäärin puolet fosforista on epäorgaanisena, fosfatideja on hyvin vähän — todennäköisesti eläimet käyttävät niitä hyvin ravinnokseen —, veteenliukenevan orgaanisen fosforin ja fytiinin osuus on myös yleensä verraten pieni. Poikkeuksena on kanansonta, jossa fytiini muodostaa $^2/_3$ orgaanisesta fosforista. Kana ei näytä kykenevän käyttämään jyvien runsasta fytiiniä, ja muittenkin eläinten fytiinin sulattaminen on epätäydellistä, koska niiden rehuissa on yleensä suhteellisesti saman verran tai vähemmän fytiiniä kuin ulosteissa. Nukleiiniaineet muodostavat pääosan sonnankin orgaanisesta fosforista. Palaneessa lannassa on jonkin verran vähemmän epäorgaanista ja enemmän nukleiinifosforia kuin sontanäytteissä. Arvot eivät kuitenkaan ole vertailukelpoisia, koska lannassa on mukana turvepehkua.

Eloperäisessä aineksessa maahan tuleva fosfori on siis yllättävän suuressa määrin epäorgaanisina yhdistyksinä. Orgaaninen fosfori on suurimmaksi osaksi nukleiinihappoina ja niiden johdannaisina. Vain harvoissa tapauksissa voi fytiiniä olla merkittäviä määriä. Fosfatidiaineita on aina niukasti eikä veteenliukenevia orgaanisia fosforiyhdistyksiäkään runsaasti juuri muussa kuin mikrobiaineksessa.

b. *Orgaanisen fosforikompleksin muodostumiseen vaikuttavista tekijöistä.*

Kaikki tunnetut kasvien, mikrobien ja eläinten jätteiden orgaaniset fosforiyhdistykset pilkkoutuvat verraten helposti mikrobien hydrolyyttisten entsyymien vaikutuksesta (FUNATSU 1906, KOCH ja OELSNER 1922, AUTEN 1923, HILBERT ym. 1938, SCHARRER ja KELLER 1940). Sen vuoksi on ymmärrettävää, että on otaksuttu näiden yhdistysten mineraloituvan maassakin nopeasti ja väitetty, ettei maaperässä voi olla varsinaisia orgaanisia fosforiyhdistyksiä (AUTEN 1923, CHAMINADE 1944). Tämä olettamus on kuitenkin osoitettu vääräksi kyllin vakuuttavasti, kun maasta on kyetty eristämään ja identifioimaan huomattaviakin määriä fytiiniä (DYER ym. 1940, BOWER 1945), inositolifosfaatteja (YOSHIDA 1940, BOWER 1945), fosfatideja (ASO 1906, STOKLASA 1911, KURTSCHATOW ja PIL 1934, SOKOLOV 1944) sekä nukleiinihappoja (SHOREY 1913, WRENSHALL ja DYER 1941).

Eräät tutkijat väittävät, että suuri osa maan orgaanisesta fosforista sisältyy elävään tai vielä hajaantumattomaan mikrobimassaan (GORTNER ja SHAW 1917, SALONEN 1941). Tosin mikrobien fosforinpitoisuus on verraten suuri, mutta niiden solunaineksen kokonaismäärä on kuitenkin aivan liian pieni voidakseen sisältää kuin murto-osan maan orgaanisesta fosforista. Peltomaan bakteerien lukumääräksi on mikroskooppisesti laskien, jolloin myös kuolleet, vielä hajaantumattomat solut tulevat mukaan, saatu keskimäärin 326 milj. kpl. grammassa maata (KÜHLMORGEN-HILLE 1928). Jos näiden massan kuiva-aineeksi oletetaan 0.2×10^{9} mg, tämä määrä vastaa 65 mg kiloa kohti ja sisältää fosforinpitoisuuden ollessa 1.5 % noin 1 mg:n fosforia (P) kilossa maata. Uusilla menetelmillä on saatu bakteerien lukumääräksi suurempiakin arvoja, jopa kymmenkertaisia (THORNTON ja TAYLOR 1935), mutta näidenkin edustaman mikrobifosforin määrä on vain pari prosenttia useimpien maitten orgaanisesta fosforista. Sienet, jotka ovat huomattavasti bakteereita kookkaampia, sekä maan muut organismit voivat jonkin verran lisätä mikrobimassaan sisältyvän fosforin määrää — RIPPELin (1933, s. 8) arvojen mukaan laskettuna ehkä 3—10-kertaisesti, — mutta sittenkin päädytään ainakin tavallisessa peltomaassa sellaisiin lukuihin, jotka edustavat korkeintaan kymmentä prosenttia orgaanisen fosforin kokonaismäärästä.

Suunnilleen samaa suuruusluokkaa lienee se osa kivennäismaiden orgaanista fosforia, joka sisältyy vielä hajaantumattomiin kasvinjätteisiin. Jos näet oletettaisiin, että kivennäismaan orgaaninen fosfori, keskim. 300 mg P/kg, on kokoonpanoltaan esim. oljen kaltaisessa aineksessa, tulee maassa olemaan noin 1 000-kertainen määrä hiiltä eli 300 g C/kg. Runsasmultaisissakin kivennäismaissa (6—15 % humusta) on kuitenkin vain 35—85 g C/kg, joten suurimman osan maan orgaanisesta fosforista täytyy olla enemmän tai vähemmän humifioituneessa aineksessa. Samaa osoittaa

myös suhde C/org. P, joka oli tutkituissa kivennäismaissa suunnilleen 100—200. Sen sijaan turvemaissa melkoinen osa orgaanisesta fosforista on vielä hajaantumattomassa kasviaineksessa: tutkittujen näytteiden suhde C/org. P oli 300—1 000, jopa enemmänkin.

Suurin osa ainakin kivennäismaiden orgaanisesta fosforista sisältyy siis varsinaiseen humukseen eli verraten pitkälle maatuneeseen eloperäiseen ainekseen, mikä osoittaa, että osa kasvinjätteiden ja mikrobien orgaanisista fosforiyhdistyksistä säilyy maassa kauan hajaantumatta, ehkäpä on käytännöllisesti katsoen mineraloitumatonta. Eräänä syynä tähän lienee, että orgaaniset fosforiyhdistykset muodostavat maan ainesosien kanssa vaikeasti hajaantuvia komplekseja: esimerkiksi fytiinin reagoiminen seskvioksidien kanssa (WRENSHALL ja DYER 1941). On myös mahdollista, että kasvinjätteiden ja humuksen ligniinit suojaavat mekaanisesti, tai ehkäpä bakteriostaattisesti, orgaanisia fosforiyhdistyksiä samoin kuin selluloosaa (WAKSMAN ja CORDON 1938) mikrobien hajoitustoiminnalta. Mutta ennen kaikkea on otettava huomioon, että orgaanisen fosforin, kuten typenkin, kohtalo kytkeytyy hyvin kiinteästi mikrobien energiatalouteen.

Mikrobien kuiva-aineessa on 45—50 % hiiltä (WAKSMAN 1924, s. 556). sienissä on noin 0.5—1.0, keskim. 0.75 % P (CHANG 1940) ja bakteereissa 1.5—2.5, keskim. 2.0 % P (STOKLASA 1911, s. 400). Sienet pidättävät rihmastoonsa 20—60 % hajoittamansa orgaanisen aineksen hiilestä, bakteereihin sitoutuu 1—30 % (WAKSMAN 1924, s. 556). Näin ollen sienet muodostavat keskim. 40 g rihmastoa hajoittaessaan täydellisesti 100 g orgaanista ainesta, jossa on 50 % hiiltä, ja tarvitsevat tällöin noin 0.2—0.4 g fosforia. Bakteerit muodostavat vastaavasti keskim. 15 g solunainesta, jossa on 0.2—0.4 g fosforia. Sädesienten hiilen käytön taloudellisuus ja fosforinpitoisuus on luultavasti bakteerien ja sienten vastaavien arvojen keskivaiheilla, joten niidenkin suhteen pitänee paikkansa, että fosforintarve on 0.2—0.4 g P eli 0.5—0.9 g P_2O_5 100 g:a kohti hajoitettavaa orgaanista ainesta.

Tämä merkitsee, että *kun eloperäinen aines, jossa on vähemmän kuin 0.2 % orgaanista fosforia, humifioituu, mikrobit sitovat epäorgaanista fosforia soluihinsa. Vasta kun hajaantuvan massan käyttökelpoisen hiilen ja orgaanisessa muodossa olevan fosforin suhde on alentunut riittävästi, noin 200:ksi, eli sen orgaanisen fosforin määrä kohonnut ainakin 0.2 %:ksi, pitäisi voida todeta fosforin mineraloitumista.*

Näiden johtopäätösten tarkistamiseksi suoritettiin muutamia hajoituskokeita erilaisella orgaanisella aineksella. Rukiinolki edusti niukasti fosforia sisältävää kasvimateriaalia, tavallisten kantasienten itiöemät mikrobiainesta ja palamaton hevosen sonta näiden seosta.

Ilmassa kuivattua, hienoksi jauhettua ainetta punnittiin lasiastioihin, lisättiin tislattua vettä niin paljon, että kosteus tuli noin 80 %:ksi, peitettiin lasilevyllä ja pidettiin +23—27° C:ssa useita kuukausia. Olkimassaan lisättiin typ-

peä 0.75 % kuiva-aineesta, jota määrää käytetään olkilannan valmistuksessa (FLIEG 1930, s. 195). Toinen oljen hajoituskoe suoritettiin 55° C:ssa, jossa hajoittajana toimii spesifinen bakteeri- ja sädesienikasvusto, alemmassa lämpötilassa sienet ovat vallitsevia (WAKSMAN, UMBREIT ja CORDON 1939). Myös typpiravinnon avulla koetettiin edistää pieneliöstön kehittymistä erilaiseksi: + 55° C:ssa hajaantuva olki sai typen virtsa-aineena, +23° C:ssa hajaantuva ammoniumsulfaattina. Kuukauden väliajoin otetuista näytteistä määritettiin hiili dikromaattipoltolla, typpi Kjeldahl-poltolla sekä kokonais- ja orgaaninen fosfori sivulla 41 esitetyn fraktioinnin avulla.

Vaikka rukiinoljen hajaantuminen on ollut melko nopeata, kuten kuiva-aineen häviöt ja C/N-suhteen aleneminen osoittavat, fosforin mineraloitumista ei ole tapahtunut, vaan päinvastoin oljen epäorgaaninen fosfori on muuttunut miltei kokonaan orgaaniseksi. Massassa oli aluksi vain 0.03 % orgaanista fosforia ja suhde C/org.P 1 600, joten on luonnollista, että suunta on tällainen. Todennäköisesti hajaantumisen tulee olla lähes 80 %:nen, ennen kuin orgaanista fosforia rupeaa mineraloitumaan. Hajoitusolosuhteet ja hajoittajakasvusto eivät näytä aiheuttaneen oleellisia eroja.

Taulukko 11. Hajaantuvan orgaanisen aineksen hiili ja fosfori.

Table 11. Carbon and phosphorus in the organic matter during its decomposition.

	Hajoitusaika vrk. *Decomposition period days*	C ‰	N ‰	Org. P ‰	C/N	C/org. P	Org. P % tot. P	Kuiva-aineen häviö *Loss of dry matter* %
Rukiin olki	0	483	6.0	0.30	80	1 610	60	0
Rye straw	30	456	7.1	0.43	64	1 060	77	11
	60	447	12.3	0.59	37	760	82	28
23° C	90	490	16.1	0.66	30	740	90	35
	120	478	16.2	0.74	29	650	92	38
	150	478	16.4	0.79	29	610	92	42
Rukiin olki	0	483	6.0	0.30	80	1 610	60	0
Rye straw	30	474	10.0	0.63	47	750	93	25
	60	496	11.5	0.73	43	680	92	35
55° C	90	485	13.7	0.88	35	550	95	48
	120	487	15.2	0.96	32	510	94	54
	150	478	17.7	1.14	27	420	95	60
Sonta	0	488	12.5	1.75	39	280	36	0
Dung	30	463	22.1	2.80	21	170	40	30
	60	447	25.6	3.18	17	140	39	41
23° C	90	442	28.0	3.28	16	135	38	45
	120	450	29.0	3.34	16	135	38	46
	150	461	30.2	3.69	15	125	38	50
Sieniaines	0	415	36.0	2.74	12	150	47	0
Fungal material	30	425	45.0	3.35	9	130	33	39
	60	445	62.8	2.96	7	150	26	49
27° C	90	394	57.0	2.93	7	134	26	50
	120	436	47.6	3.56	9	122	27	57

Vaikka sonnassa on orgaanista fosforia jo alussa 0.17 % ja suhde C/org. P vain 280, sitoutuu epäorgaanista fosforia orgaaniseen muotoon ensimmäisen kuukauden aikana. Mineraloitumisen raja-arvo saavutetaan kuitenkin jo tällöin: 30 vrk. hajaantuneessa massassa on 0.28 % orgaanista fosforia ja suhde C/org. P = 170. Sen jälkeen onkin havaittavissa hidasta fosforin mineraloitumista.

Myös sieniaineksen fosforin muutokset ovat edellä esitettyjen johtopäätösten mukaiset: Fosforin mineraloituminen alkaa heti, sillä raaka-aineessa on 0.27 % orgaanista fosforia ja suhde C/org.P = 150.

Taulukko 12. Orgaanisen fosforin mineraloituminen kasviaineksen humifioituessa. Lockettin (1938) ja Changin (1939) tulosten mukaan.
Table 12. Mineralization of organic phosphorus in plant material during the decomposition. After results of Lockett *(1938) and* Chang *(1939).*

Hajoitusaika vrk. *Decomposition period days*	Kuiva-aineen häviö *Loss of dry matter* %	Org. P % kuiva-aineesta *of dry matter*	Org. P % kok. P *of tot. P*	Kuiva-aineen häviö *Loss of dry matter* %	Org.P % kuiva-aineesta *of dry matter*	Org.P % kok. P *of tot. P*
	a. Lockett (1938, s. 21)					
	Nuori apila — *Young clover*			Nuori ruis — *Young rye*		
0	—	0.203	32.02	—	0.211	32.75
30	48.4	0.704	57.82	45.6	0.560	48.30
80	51.3	0.474	35.88	56.2	0.484	36.00
	Keski-ikäin. apila — *Medium clover*			Keski-ikäin. ruis — *Medium rye*		
0	—	0.126	32.24	—	0.088	32.75
30	47.2	0.458	63.00	30.6	0.398	48.30
80	52.5	0.464	54.51	—	0.253	36.00
	Tuleentunut apila — *Mature clover*			Tuleentunut ruis — *Mature rye*		
0	—	0.096	37.30	—	0.066	36.63
30	58.2	0.344	64.00	28.2	0.182	58.82
80	60.6	0.302	52.88	33.2	0.155	45.20
	b. Chang (1939, s. 89)					
	Nuori mailanen — *Young alfalfa*			Nuori vehnä — *Young wheat*		
0	—	0.188	52.66	—	0.190	56.89
14	23.2	0.248	54.55	31.3	0.318	66.53
28	42.1	0.322	56.99	51.7	0.411	62.08
42	54.2	0.374	51.30	58.0	0.396	52.11
	Keski-ikäin. mailanen — *Medium alfalfa*			Keski-ikäinen vehnä — *Medium wheat*		
0	—	0.134	59.16	—	0.133	51.15
14	33.0	0.242	68.17	37.5	0.285	64.33
28	42.0	0.243	61.99	51.7	0.338	62.83
42	45.5	0.222	53.24	55.8	0.352	60.48

Taulukossa 12 on esitetty tulokset, jotka Lockett (1938) ja Chang (1939) saivat tutkiessaan fosforin muutoksia erilaisen kasviaineksen humifioituessa. Lockett on suorittanut analyysit vain 30 ja 80 vrk. hajaantu-

neesta massasta, joten ei voida tarkasti todeta mineraloitumisen alkamista. CHANGin arvot sen sijaan tarjoavat tässä suhteessa paremman aineiston. Kaikissa tapauksissa on aluksi epäorgaanista fosforia sitoutunut mikrobimassaan, mikä onkin luonnollista, koska orgaanisen fosforin määrät ovat alle 0.2 %. Poikkeuksina ovat vain LOCKETTin nuori apila ja ruis, mutta niiden hiilihydraatit muodostavat siksi käyttökelpoisen energianlähteen, ettei ole ihme, että pieneliöstö on tarvinnut rakennusaineekseen myös epäorgaanista fosforia, etenkin, kun orgaanisen fosforin määrä ei ole enempää kuin 0.203 ja 0.211 %. Mineraloitumista on todettavissa, niin pian kuin orgaanisen fosforin määrä on kohonnut ainakin 0.24 %:ksi. Tosin kypsässä oljessa näyttää riittävän jo 0.18 %, mihin lienee lähinnä syynä se, että melkoinen osa oljen hiiliyhdistyksistä on tavalliselle hajoittajakasvustolle huonoa energianlähdettä: onhan ligniininä noin 17 % kuiva-aineesta eli 1/4 hiilen määrästä.

CHANG (1939) on suorittanut kypsällä vehnänoljella myös sellaisia hajoituskokeita, joissa massaan on lisätty epäorgaanista fosforia. Oljen hajaantuminen oli sitä tehokkaampaa, mitä enemmän fosforia oli annettu. Orgaanisen fosforin osuus kasvoi luonnollisesti aluksi huomattavasti eikä kokeen kestäessä, 116 vrk:n aikana, mineraloitumista ollut havaittavissa muissa kuin vähintään 0.22 % fosforia saaneissa koejäsenissä. Todennäköisesti näiden orgaanisen fosforin osuuden alentumiseen oli syynä lisätyn fosforin varassa kehittyneen runsaan mikrobikasvuston hajaantuminen parhaiden energianlähteiden loputtua.

Maan orgaanisen fosforikompleksin muodostumisesta voitanee näin ollen mikrobien hiili- ja fosforitalouden perusteella sanoa, että *niin kauan kuin maassa on ylimäärin käyttökelpoista hiiliravintoa, fosforia pidättyy biologisesti. Orgaanisen fosforin näin lisääntyessä ja hiiliyhdistysten vähentyessä saavutetaan vähitellen mikrobien energiatalouden edellyttämä fosforin mineraloitumisen raja, jonka jälkeen hiiliravinnon käyttö merkitsee vastaavan fosforimäärän vapautumista epäorgaanisena.* Maassa on siis, kuten jo edellä (s. 34) otaksuttiin, pyrkimystä tiettyyn käyttökelpoisen hiilen ja orgaanisen fosforin suhteeseen. Tutkituissa kivennäismaissa kokonaishiilen ja orgaanisen fosforin suhde oli keskim. 130. Vaihtelurajoina olivat 60 ja 370, mikä osoittaa toisaalta, että orgaanista fosforia on kerääntynyt maahan sellaiseen muotoon, etteivät mikrobit kykene sitä hajoittamaan, ja toisaalta, että humifioituminen on vielä kesken tai että käyttökelpoisen hiilen määrä on pienempi kuin kokonaishiilen.

Edellä esitetyn perusteella on myös ymmärrettävissä, että turvemaamme ovat jatkuvasti fosforilannoituksen tarpeessa. Kun analysoitiin muutamia Suoviljelysyhdistyksestä saatuja erilaisia turvenäytteitä (taulukko 13), todettiin, että hiilen ja orgaanisen fosforin suhde on parhaimmissakin turpeissa niin suuri, että kasvit joutuvat ankarasti kilpailemaan mikrobien kanssa käyttökelpoisesta fosforista. Turpeiden oma epäorgaaninen fosfori

Taulukko 13. Turvemaiden hiili- ja fosforitalous.

Table 13. The carbon and phosphorus household in peat soils.

Turve *Peat*	pH	Epäorg. *Inorg.* P_2O_5 mg/kg	Org. P_2O_5 mg/kg	Org. P_2O_5 % tot. P_2O_5	Nukleotidi- *Nucleotide* P_2O_5 mg/kg	Nukleotidi- *Nucleotide* P_2O_5 % tot. P_2O_5	C %	C/N	C/org. P
S—t......	3.50	150	850	85	640	64	40	60	1 080
MCS—t ...	5.90	200	1 530	88	1 230	71	33	29	490
SC—t	4.90	80	2 530	97	1 980	76	42	21	380
C—t	4.60	150	1 920	93	1 660	80	44	24	520
EqC—t ...	5.30	70	2 610	98	2 240	84	45	22	400
AC—t	5.20	100	2 090	96	1 700	78	42	16	460

on todennäköisesti vähemmän käyttökelpoista sekä kasveille että mikrobeille. Se, että nukleotidifosforin, fraktioinnissa emäkseen liukenevan ja liukenemattoman jäännöksen fosforin, osuus on 64—84 % kokonaisfosforista, osoittaa, että orgaanisen fosforin mineraloitumisesta ei ole toivoa. Teoreettisesti laskien tarvittaisiin käyttökelpoista fosforia 3 000—5 000 mg P_2O_5/kg ennen kuin turpeen humuksen edellyttämä mikrobien fosforin tarve olisi tyydytetty. On kuitenkin todennäköistä, että fosforin biologinen pidättyminen lakkaisi jo ennen kuin suhde kok.C/org. P on laskenut 150:ksi, sillä suuri osa turpeen hiiliyhdistyksistä lienee mikrobeille käyttökelvotonta ravintoa. Mutta sittenkin on kysymys valtavista lannoitemääristä, ainakin 5 000—10 000 kg:sta raakafosfaattia tai luujauhoa hehtaarille. Käytännössä on pyrittävä alentamaan hiilen ja orgaanisen fosforin suhdetta tehostamalla humifioitumista. Maanparannustoimenpiteillä ja vuotuisella fosforilannoituksella voidaan vähitellen päästä tilanteeseen, jossa fosforin biologinen pidättyminen ei enää ole haittana.

Jos lannoitukseen käytetään palamatonta karjanlantaa tai runsaasti hiilihydraatteja sisältävää ainesta, esimerkiksi tuoretta olkea, on otettava huomioon, että maan epäorgaanista fosforia voi pidättyä aluksi mikrobeihin, ja annettava samalla myös fosfaattilannoitus. Karjanlannan talteenotossa on syytä harkita, kannattaako runsaasti kuivikkeita käyttämällä sitoa sonnan epäorgaanista, ja todennäköisesti kasveille erittäin käyttökelpoista fosforia orgaanisiksi yhdistyksiksi, joitten arvo kasvinravintona on kyseenalainen ja joitten mineraloituminen saattaa tapahtua hyvinkin hitaasti. Karjanlannan typen häviöitten estäminen kemiallisin säilytysmenetelmin olisi fosforitalouden kannalta edullisempaa.

c. *Humifioitumisen aikana tapahtuvista fosforiyhdistysten muutoksista.*

Edellä osoitettiin, että oljen humifioituessa sen epäorgaaninen fosfori muuttuu miltei täydellisesti orgaanisiksi yhdistyksiksi, mutta sieniaineksen hajaantuessa orgaanista fosforia mineraloituu. Tarkemman käsityksen

humifioitumisen aikana tapahtuvista fosforiyhdistysten muutoksista antavat taulukossa 14 esitetyt fraktiointien täydelliset tulokset.

Oljen hajaantuessa on leimaa antavana nukleiiniaineitten tavattoman nopea lisääntyminen miltei pelkästään epäorgaanisen fosforin kustannuksella. Mikrobit ovat tietysti rakentaneet runsaasti solunainestaan oljen hiiliravinnon turvin, mutta tämä ei yksin riittäne selittämään ilmiötä, vaan lisäksi on täytynyt tapahtua nukleiiniaineitten kerääntymistä vaikeasti hajaantuvaan muotoon. Prosessi on hitaampaa alemmassa lämpötilassa, mutta suunta on sama. Fosfatidit ja fytiini ovat hajaantuneet melko tasaisesti. Veteenliukenevan orgaanisen fosforin verraten epämääräinen fraktio on korkeammassa lämpötilassa vuoroin kasvanut ja pienentynyt, alemmassa sen sijaan jatkuvasti pienentynyt.

Pieneliöstön kokoonpanoa seurattiin koko kokeen ajan Cholodnyn (1930) menetelmällä, ja voitiin todeta, että nämä oleellisesti samansuuntaiset fosforiyhdistysten muutokset olivat aivan erilaisten mikrobikasvustojen aiheuttamia. Korkeammassa lämpötilassa vallitsivat sädesienet ja bakteerit, alemmassa kehittyi paljon heterogeenisempi mikrobisto, jossa homeet olivat massaltaan runsaimpia. Eräästä aikaisemmasta koesarjasta saadut Waksman-fraktioinnin (Waksman ja Stevens 1930) tulokset osoittivat, että selluloosan hajaantuminen on + 55 C:ssa huomattavasti heikompaa kuin + 23°:ssa, mutta hemiselluloosa taas häviää nopeasti korkeammassa lämpötilassa. Tämän perusteella näyttää siltä, etteivät hajaantuvan orgaanisen aineksen fosforiyhdistysten muutokset riipu sanottavasti hajoittajakasvuston kokoonpanosta eikä käytetyn energianlähteen laadusta.

Sieniaineksen hajaantuessa tapahtuvat fosforiyhdistysten muutokset ovat osittain päinvastaiset kuin oljen. Nukleiiniaineet vähentyvät sekä absoluuttisesti että suhteellisesti, ja epäorgaaninen fosfori lisääntyy niiden ja fytiinin sekä veteenliukenevien orgaanisten yhdistysten kustannuksella. Hajoituksen alkuvaiheessa, yhdeksän ensimmäisen vuorokauden kuluessa kehittyi erittäin voimakas homekasvusto — *Rhizopus-*, *Mucor-*, *Penicillium-* ym. lajeja —, joka sitten nopeasti hajaantui. Homeet mineraloivat tehokkaasti orgaanista fosforia, ja vaikka ne käyttivätkin osan solujensa rakentamiseen, massan epäorgaanisen fosforin suhteellinen määrä kasvoi kuitenkin niiden toimintakautena 53 %:sta 66 %:ksi. Myös $^2/_3$ fytiinistä hajaantui silloin. Kokonaishajoitus oli erittäin nopeata ensimmäisen kuukauden kuluessa, mutta hidastui sitten huomattavasti. Mikrobitoiminta lamaantui myös vähitellen. Toisen kuukauden lopulla massa oli jo menettänyt täysin solunrakenteensa, se oli mustaa, kosteana liukasta ja amorfista, kuivana kovaa.

Sonta on kokoonpanoltaan suunnilleen mikrobiaineksen ja oljen seosta ja sen hajoitus onkin sen mukaista. Aluksi on muodostunut jonkin verran nutta nukleiiniainesta, mutta muutokset ovat yleensä hyvin vähäiset.

Taulukko 14. Orgaanisen aineksen fosforin kokoonpanon muutokset humifioitumisen aikana. P_2O_5 mg/g kuiva-ainetta ja % kokonaisfosforista.

Table 14. Changes in the composition of phosphorus in organic matter during its humification. P_2O_5 mg/g of dry matter, % of total phosphorus.

	Hajoitus-aika vrk. *Decomposition period days*	Tot.	Epäorg. *Inorg.*		Org.		a Abs. C_2H_5OH liuottaa org. P_2O_5 *dissolves org. P_2O_5*		b H_2O		c 0.5-n HCl		d 0.25-n NaOH		e Jäännöksessä *In residue*		d + e
		mg/g	mg/g	%	mg/g	%	mg/g	%	mg/g	%	mg/g	%	mg/g	%	mg/g	%	%
Rukiin olki — *Rye straw* .... 55° C	0	1.14	0.45	40	0.69	60	0.10	9	0.11	9.5	0.12	10.5	0.30	26	0.06	5	31
	9	1.49	0.14	9	1.35	91	0.10	7	0.22	15	0.12	8	0.50	34	0.41	27	61
	30	1.53	0.10	7	1.44	93	0.14	9	0.19	12	0.12	8	0.60	39	0.38	25	64
	60	1.80	0.14	8	1.66	92	0.11	6	0.19	10.5	0.12	6.5	0.50	28	0.74	41	69
	90	2.12	0.11	5	2.01	95	0.07	3	0.28	13	0.12	6	0.58	27	0.96	46	73
	120	2.37	0.15	6	2.22	94	0.07	3	0.32	14	0.09	4	0.92	37	0.82	36	73
	150	2.75	0.13	5	2.62	95	0.04	1	0.28	10	0.08	3	1.25	45	0.97	35	80
Rukiin olki — *Rye straw* ...... 23° C	0	1.14	0.45	40	0.69	60	0.10	9	0.11	9.5	0.12	10.5	0.30	26	0.06	5	31
	30	1.29	0.30	23	0.99	77	0.07	5	0.12	9.5	0.11	8.5	0.56	43	0.13	10	53
	60	1.64	0.30	18	1.34	82	0.06	4	0.12	7	0.04	3	0.79	47	0.35	21	68
	90	1.73	0.23	13	1.50	87	0.06	3.5	0.07	4	0.06	3.5	0.87	50	0.44	26	76
	120	1.85	0.16	8.5	1.69	91.5	0.08	4	0.07	4	0.11	6	0.99	53.5	0.44	24	77.5
	150	1.98	0.17	8.5	1.81	91.5	0.07	3.5	0.07	3.5	0.11	5.5	1.11	56	0.44	22	78
Sonta — *Fresh manure* .... 23° C	0	11.11	7.10	64	4.01	36	0.18	2	0.48	4	0.71	7	2.04	18	0.60	5	23
	9	11.53	7.10	63	4.31	37	0.12	1	0.15	1	0.85	7	2.14	19	1.05	9	28
	30	15.92	9.51	60	6.41	40	0.11	0.5	0.65	4	1.12	7	2.75	18	1.78	11	29
	60	18.85	11.56	61	7.29	39	0.07	0.5	0.10	0.5	1.31	7	3.36	18	2.45	13	31
	90	19.76	12.40	62	7.36	38	0.08	0.5	0.81	4	1.42	7	3.41	17	1.64	8	25
	120	20.60	12.85	62	7.75	38	0.08	0.5	0.45	2	1.15	5.5	3.73	18	2.24	11	29
	150	22.33	13.88	62	8.45	38	0.08	0.5	0.73	3.5	0.60	3	4.29	19	2.75	12	31
Sieniaines — *Fungal material* ... 23° C	0	13.20	6.94	53	6.26	47	0.59	4	2.49	19	0.55	4	1.86	14	0.77	6	20
	9	15.30	10.11	66	5.19	34	1.24	8	0.95	6	0.21	1.5	2.04	13.5	0.75	5	18.5
	30	23.24	15.57	67	7.67	33	1.31	6	3.07	13	0.34	1.5	1.75	7.5	1.20	5	12.5
	60	25.88	19.20	74	6.68	26	1.20	5	1.80	7	0.11	0.5	1.85	7	1.72	6.5	13.5
	90	26.29	19.49	74	6.80	26	0.93	3.5	3.18	12	0.12	0.5	1.07	4	1.50	6	10
	120	30.36	22.20	73	8.16	27	1,28	4	3,45	11,5	0,17	0.5	1.91	6.5	1,35	4,5	11

Ainoana poikkeuksena on veteenliukenevan orgaanisen fosforin jaksottainen vaihtelu. Huomio kiintyy siihen, että pieni fytiinierä alkaa mineraloitua vasta neljännen kuukauden kuluessa. Mahdollisesti fytiini on eläimen ruoansulatuskanavassa sitoutunut proteiineihin, mikä vielä eläimen ulkopuolella estää fytiinin hajaantumista.

Joskaan tällaisilla kokeilla ei saada varmaa käsitystä fosforiyhdistysten kohtalosta, kun orgaaninen aines humifioituu maassa, tulokset antanevat kuitenkin jonkinlaisen kuvan prosessien mahdollisesta suunnasta. Niiden perusteella on todettava, että *orgaanista fosforia varastoituu lähinnä nukleiinihappoina ja niiden johdannaisina*. Kasvi- ja mikrobiaineksen nukleiinihapot muuttunevat rakenteeltaan (vrt. Potter ja Snyder 1918, s. 324) tai muodostavat proteiinien tai ligniinien kanssa vaikeasti liukenevia ja hitaasti hajaantuvia yhdistyksiä. Tällaisten lujien humuskompleksien olemassaolo selittäisi osaltaan senkin seikan, ettei toistaiseksi ole kyetty eristämään maasta sanottavassa määrässä nukleiinihappoja sellaisenaan vaan tavallisesti vain niiden hydrolyysin tuloksia. Tässä yhteydessä on mielenkiintoista todeta, että esimerkiksi Valmarin (1912) mukaan osa maan »proteiinitypestä» voi olla nukleiiniaineina. Myös Omeliansky (1906) pitää todennäköisenä nukleiinihappojen ja niitten johdannaisten säilymistä hajaantumattomina maassa.

d. *Fytiinin kerääntymisestä maahan.*

Kun tutkittiin orgaanisen aineksen fosforiyhdistysten muuttumista humifioitumisen aikana, todettiin laimeaan suolahappoon liukenevan orgaanisen fosforin määrän yleensä jatkuvasti alenevan. Tämä osoittaa, että kasvi- ja mikrobiaineksen fytiini on hajaantumiskelpoisessa muodossa. Se, että maassa kuitenkin voi olla runsaastikin fytiiniä, johtuu siis joistakin maassa vaikuttavista tekijöistä, jotka estävät fytiinin normaalin hajaantumisen. Useissa yhteyksissä onkin todettu, että lannoituksena annetut fytiinivalmisteet muuttuvat etenkin happamessa maassa vaikeasti liukenevaan ja kasveille miltei käyttökelvottomaan muotoon (Aso ja Yoshida 1909, Neubauer 1933, Bertramson ja Stephenson 1942). Syyksi tähän on oletettu maan seskvioksidien reagoiminen fytiinin kanssa (Wrenshall ja Dyer 1941). Eräissä tapauksissa on todettu myös kalkin alentavan fytiinivalmisteiden fosforin hyväksikäyttöä (Heck ja Whiting 1927, Neubauer 1933).

Fytiinin hajaantumista eri kationien läsnäollessa tutkittiin seuraavanlaisella yksinkertaisella kokeella. Vehnänleseitten, joiden fosforista 67 % oli fytiininä, annettiin sopivan kosteina humifioitua +27° C:ssa. Kuhunkin koejäseneen lisättiin ekvivalentit määrät kationeja nitraatteina, eli ensimmäiseen 3.2 % $NaNO_3$:a, toiseen 3.1 % $Ca(NO_3)_2$:a ja kolmanteen

Taulukko 15. Vehnänleseitten fosforiyhdistysten mineraloituminen eri kationien läsnäollessa.

Table 15. Mineralization of phosphorus compounds in wheat bran in presence of various cations.

Kationi *Cation*	Aika vrk. *Time days*	Kuiva-aineen häviö *Loss of dry matter* %	pH	Epäorg. P_2O_5 *Inorg.* P_2O_5			Fytiini-P_2O_5 *Phytin* P_2O_5			Nukleotidi-P_2O_5 *Nucleotide* P_2O_5			Fosfatidi-P_2O_5 *Phosphatide* P_2O_5			Veteenliuk. org. P_2O_5 *Water soluble org.* P_2O_5		
				mg/g	%	% alkup. *of orig.*	mg/g	%	% alkup. *of orig.*	mg/g	%	% alkup. *of orig.*	mg/g	%	% alkup. *of orig.*	mg/g	%	% alkup. *of orig.*
Alkup. — *Original*	—	—	—	2.36	12	—	13.64	67	—	1.16	6	—	0.13	0.5	—	2.95	14.5	—
Na	12	39	7.45	24.52	73.5	630	2.01	6	9	4.32	13	226	0.53	1.5	250	1.90	6	39
	30	64	8.30	47.49	84	720	1.97	3.5	5	5.47	10	169	0.29	0.5	77	1.30	2	14
	90	73	8.90	65.64	88	760	2.21	3	4	3.60	5	84	0.39	0.5	85	2.60	3.5	24
Ca	12	40	8.45	14.03	41.5	355	11.95	35	52	6.45	19	330	0.25	0.5	115	1.29	4	26
	30	64	9.05	32.04	56.5	485	16.87	30	44	6.14	10.5	190	0.16	0.5	46	1.39	2.5	17
	90	74	8.50	53.56	68.5	590	17.05	22	32	5.77	7	130	0.21	0.5	38	1.47	2	13
Al	12	39	7.28	4.81	14.5	112	22.50	67.5	100	2.97	9	155	0.53	1.5	246	2.52	7.5	52
	30	60	8.80	12.53	25	213	32.15	64	94	3.22	6	111	0.37	1	108	2.16	4	39
	90	71	8.20	24.39	35	302	39.93	58	85	3.44	5	87	0.18	0.5	23	1.05	1.5	10

4.7 % $Al(NO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$:a. Hajaantuvasta massasta otettiin 12, 30 ja 90 vrk:n kuluttua näytteet, joiden fosfori fraktioitiin aikaisemmin esitetyllä tavalla. Samalla mitattiin massan vesilietteen (1 : 1) pH. Mikrobikasvustojen kokoonpanoa seurattiin CHOLODNYn menetelmällä. Kokeessa oli mukana myös ferrinitraattia sisältävä jäsen, mutta rauta häiritsi sen näytteiden analysointia siinä määrin, ettei saatu luotettavia arvoja.

Taulukossa 15 esitetyistä tuloksista selviää, että massat hajaantuivat nopeasti eikä eri koejäsenten välillä ollut sanottavia eroja. Tämä osoittaa, etteivät Al-ionit vaikuttaneet myrkyllisesti mikrobeihin tai muuten estäneet orgaanisen aineksen palamista. Eri koejäsenten pH-arvot eivät myöskään eronneet paljon toisistaan. Mikrobisto oli kaikissa koejäsenissä samanlaista: aluksi kehittyi erittäin voimakas homekasvusto, joka väheni ensimmäisen näytteenoton jälkeen antaen sijaa bakteereille; sädesienten osuus oli etenkin kokeen loppupuolella huomattava.

Eri koejäsenten fosforin fraktioinnin tuloksissa on sen sijaan selviä eroja. Fosfatidien, veteenliukenevien orgaanisten yhdistysten ja nukleotidiaineitten fosforin muutokset olivat tosin jotensakin samanlaiset eri koejäsenissä; nukleotidiaineitten osuus pysyi toisessa, Ca-koejäsenessä, jonkin verran muita suurempana, kolmannessa, Al-koejäsenessä taas hiukan pienempänä. Sen sijaan fytiinin määrissä oli oleellisia eroja, jotka vastaavasti ilmenivät myös epäorgaanisen fosforin arvoista. Na-koejäsenen fytiini hajaantui niin nopeasti, että 12 vrk:n kuluttua oli vain 9 % alkuperäisestä määrästä jälellä. Ca-ioni hidasti huomattavasti fytiinin mineraloitumista: 12 vrk:n näytteessä oli vielä yli puolet siitä jälellä ja hajaantuminen jatkui verraten hitaasti, niin että 90 vrk:n kuluttua 68 % oli hävinnyt. Aluminium esti aluksi fytiinin hajaantumisen täydellisesti ja hidasti sitä myöhemminkin siinä määrin, että kolmessa kuukaudessa vain 15 % oli mineraloitunut. Raudan vaikutus oli todennäköisesti suunnilleen kalsiumin ja aluminiumin keskivälillä.

Tällaisten tulosten syynä voi olla, että aluminium ja jossain määrin myös kalsium ovat inaktivoineet mikrobien ja leseitten oman fytaasin, mutta paljon todennäköisempää on, että kationien vaikutus on kohdistunut suoraan fytiiniin. MATTSONin (1946, s. 201) mukaan 12-valenssinen inositoli-heksafosforihappo muodostaa kokoonpanoltaan erilaisia yhdistyksiä sen mukaan, minkälaisia ioneja on ympäristössä. Kasviaineksen fytiini on fytiinihapon hapan Ca-Mg-suola (SCHULZE ja WINTERSTEIN 1910, s. 268), joka hajaantuu helposti sekä kasvien että mikrobien fytaasin vaikutuksesta (SUZUKI ym. 1906, KIDA 1909, DOX 1911, DOX ja GOLDEN 1911). Na-ionin ja muiden alkaali-ionien läsnäolo ei estä fytiinin mineraloitumista, sillä Na-fytinaatit ovat helposti liukenevia ja hajaantuvia. Sen sijaan Ca-ioni voinee muuttaa happamen kaksoissuolan neutraaliksi, vaikeammin liukenevaksi ja siis myös vaikeammin hajaantuvaksi yhdistykseksi. Se, että Ca-koejäsenen fytiini hajaantui aluksi huomattavasti no-

peammin kuin myöhemmin, johtunee mahdollisesti siitä, että Ca-ionin ja fytiinin fosforihapon H-ionin vaihtuminen tapahtuu hitaasti. Al-fytinaatti on niin vaikealiukoista, että aluminiumionit saostavat sen nopeasti ja estävät siten sen hajaantumisen.

Wrenshallin ja Dyerin (1941, s. 246) mukaan fytiinin Al- ja Fe-yhdistykset ovat käytännöllisesti katsoen liukenemattomia ja hajaantumattomia heikosti happamessa reaktiossa, mutta liukenevat, kuten vastaavat fosfaatit, korkeammassa pH:ssa. Massan pH oli leseitten hajoituskokeessa koko ajan yli 7, myöhemmin jopa yli pH 8, mutta siitä huolimatta fytiinin mineraloituminen oli vähäistä. Koska aluminium kykeni näin suotuisissa olosuhteissa miltei kokonaan estämään fytiinin hajaantumisen, on ymmärrettävää, että sen vaikutus on happamessa maassa vielä täydellisempi.

Hajaantuvassa lesemassassa vapaat Al- ja Fe-ionit muodostivat fytiinin kanssa mineraloitumattomia yhdistyksiä. Maassakin fytiinin muuttuminen fytaasin vaikutusta kestävään muotoon voi johtua reagoimisesta maanesteen Al- ja Fe-ionien kanssa, mutta on myös mahdollista, että, kuten Wrenshall ja Dyer (1941, s. 246) huomauttavat, maakolloidien aktiiviset seskvioksidiosat pidättävät fytiinin menemättä itse liuokseen. Tuskin edellisessäkään tapauksessa seskvioksidien ja fytiinin välille syntyy varsinaista kemiallista yhdistystä, vaan ottaen huomioon Mattsonin (1946, s. 202) havaitseman fytiinin kolloidiluonteen voi sitoutumisen olettaa olevan lähempänä adsorptiota ja ehkäpä saostumisenkin isoelektristä.

Fytiini voinee pidättyä maahan vaikeasti hajaantuvaan muotoon muutenkin kuin seskvioksidien ja eräissä tapauksissa maa-alkaalien vaikutuksesta. Mattson (1946, s. 214) on osoittanut, että fytiini voi reagoida eräitten proteiinien kanssa muodostaen yhdistyksiä, jotka koaguloituvat proteiinin isoelektrisen pisteen alapuolella. Ei ole mahdotonta, että fytiiniä esiintyy happamissa maissa tällaisina vaikeasti liukenevina ja fytaasin vaikutusta kestävinä yhdistyksinä.

Maaperässä on siis aineosia, jotka kykenevät miltei täydellisesti estämään fytiinin hajaantumisen tai ainakin voimakkaasti hidastamaan sitä. Sen vuoksi on mahdollista, että maahan voi kerääntyä niinkin suuria fytiinin määriä, kuin uudemmat analyysit (Wrenshall ja Dyer 1941, Bower 1945) osoittavat, huolimatta siitä, että maahan tuleva orgaaninen aines sisältää suhteellisen pienen osan fosforistaan fytiininä.

e. *Hajoittajakasvuston vaikutuksesta humifioituvan aineksen fosforin muutoksiin.*

Sen mukaan, mitä edellä esitettyjen hajoituskokeiden perusteella voidaan päätellä, näyttää siltä, että orgaanisen aineksen humifioituessa tapahtuvat fosforiyhdistysten muutokset riippuvat enemmän materiaalin

energianlähteiden määrästä kuin hajoittajakasvuston kokoonpanosta. Orgaanisten fosforiyhdistysten kelpoisuutta mikrobien ravinnoksi ei ole tutkittu kovin paljon, mutta monilla eri mikrobeilla on osoitettu olevan fytaasia ja nukleotidaasia sekä fosfatidien hajoittamiseen tarvittavia entsyymejä (STOKLASA 1911, DOX 1911, DOX ja GOLDEN 1911). Ainoastaan KOCH ja OELSNER (1908) ovat yrittäneet eristää spesifisiä orgaanisen fosforin käyttäjiä, mutta totesivat itsekin, että tavallinen coli-bakteeri hajoitti nukleiinivalmisteita yhtä tehokkaasti kuin varsinaiset *Nucleobacter*-lajit. Kun otetaan huomioon, että tunnettujen orgaanisten fosforiyhdistysten fosforihappo on verraten heikosti sidottuna, yleensä vain esteröityneenä, ei olekaan ihme, että mikrobit kykenevät helposti lohkaisemaan sen irti entsyymeillään. Orgaaniset fosforiyhdistykset olisivat näin ollen ortofosforihapon veroisia mikrobien fosforinlähteenä.

Joskin on todennäköistä, että eri mikrobien kyky käyttää orgaanisen aineksen hiilen- ja typenlähteitä ratkaisee niiden vaikutuksen fosforiyhdistysten muutoksiin, suoritettiin muutamia koesarjoja käyttämällä eri mikrobityyppien edustajien puhdasviljelmiä oljen, sonnan ja sieniaineksen hajoittajina (taulukot 16 ja 17).

2 g ilmakuivaa olkea tai 1 g sontaa tai sieniainesta pantiin pestyyn kvartsihiekkaan sekoitettuna 200 ml:n erlenmeyer-pulloon ja kostutettiin 10 ml:lla tislattua vettä. Olkimassan kasteluveteen oli liuotettu 1.5 % KNO_3, jotta typen puute ei estäisi hajoitusta. Pullot suljettiin vanutulpalla ja steriloitiin autoklaavissa 120° C:ssa 20 min. Sitten ne siirrostettiin 1 ml:lla *Actinomyces violaceus ruber*-(sienimassat maasta eristetyllä *Actinomyces sp*:llä), *Bacillus mycoides*- tai *Trichoderma köningi*-suspensiota tai maauutetta. Kutakin oli kaksi kerrannaista, lisäksi sterilit tarkistuspullot. Haudottiin lämpökaapissa + 27°:ssa 3 kk, jonka jälkeen massa kvartsihiekkoineen fraktioitiin tavalliseen tapaan. Sieniaineksesta suoritettiin analyysit myös ½ ja 1 kk:n kuluttua.

Paineessa kuumentaminen on hydrolysoinut etenkin oljen nukleiinihappoja ja lisännyt siten epäorgaanisen fosforin osuutta. Sonnan epäorgaanisen ja veteenliukenevan orgaanisen fosforin määrät ovat kasvaneet nukleiinihappojen kustannuksella, samoin todennäköisesti myös sienimassan, sillä sen etanoliin liukenevan fraktion suurentuminen johtuu siitä, ettei analysoitava massa ollut täysin kuivaa ennen uuttamista. Sama virhe esiintyy myös siirrostetuissa koejäsenissä, joten arvot ovat vertailukelpoisia.

Kaikkien olkiviljelmien fosforinmuutokset ovat oleellisesti samansuuntaiset, joskin suuruudeltaan erilaiset. Sekakasvusto on luonnollisesti pystynyt kehittymään voimakkaimmaksi, ja nukleiiniaineitten lisääntyminen epäorgaanisen fosforin kustannuksella onkin tässä koejäsenessä suurin. Sädesienikasvuston hämmästyttävän tehokas toiminta bakteeriin ja homeeseen verrattuna johtunee siitä, että massa oli kokeen loppupuolella kuivahkoa ja tarjosi siten sädesienille suhteellisesti edullisemmat kasvu-

Taulukko 16. Oljen ja sonnan fosforiyhdistykset eri hajoittajakasvustojen toiminnan kohteena.

Table 16. Changes of the phosphorus constituents of straw and dung when subjected to the activity of various decomposers.

Mikrobi *Microbe*	Epäorg *Inorg.* P_2O_5		Org. P_2O_5		a Abs. C_2H_5OH liuottaa org. P_2O_5 — *dissolves org.* P_2O_5		b H_2O		c 0.5-n HCl		d Jäännöksessä *In residue* P_2O_5		Yht. *Tot.* P_2O_5
	mg/g	%	mg/g	%	mg/g	%	mg/g	%	mg/g	%	mg/g	%	mg
Olki — *Straw*													
Sterili — *Sterile*	1.36	60	0.92	40	0.08	3	0.28	12	0.20	9	0.36	16	2.28
Actinomyces violaceus ruber	0.70	32	1.50	68	0.12	6	0.22	10	0.28	13	0.88	39	2.20
Bacillus mycoides	1.32	59	0.92	41	0.10	4	0.20	9	0.20	9	0.42	19	2.24
Trichoderma köningi	1.30	57	0.98	43	0.06	3	0.28	12	0.14	6	0.50	22	2.28
Maan sekakasvusto — *Mixed soil flora*	0.52	23	1.74	77	0.10	4	0.46	21	0.20	9	0.98	43	2.26
Sonta — *Dung*													
Sterili — *Sterile*	6.95	67	3.40	33	0.18	2	1.06	10	0.70	7	1.46	14	10.35
Actinomyces violaceus ruber	6.93	66	3.64	34	0.05	0.5	0.67	6	0.96	9	1.96	18.5	10.57
Bacillus mycoides	7.25	70	3.14	30	0.10	1	0.50	5	1.18	11	1.36	13	10.39
Trichoderma köningi	7.62	74	2.72	26	0.05	0.5	0.36	3	0.81	8	1.50	14.5	10.34
Maan sekakasvusto — *Mixed soil flora*	7.13	69	3.19	31	0.17	2	0.40	4	0.42	4	2.20	21	10.32

Taulukko 17. Sieniaineksen fosforiyhdistykset eri hajoittajakasvustojen toiminnan kohteena.

Table 17. Changes of the phosphorus constituents of fungal material when subjected to the activity of various decomposers.

Mikrobi *Microbe*	Hajoitusaika vrk. *Decomposition period days*	Epäorg. *Inorg.*		Org.		a Abs. C_2H_5OH		b H_2O		c 0.5-n HCl		d 0.25-n NaOH		e Jäännöksessä *In residue*		d+e	Yht. *Tot.* P_2O_5
						liuottaa org. P_2O_5 *dissolves org.* P_2O_5											
		mg/g	%	mg/g	%	mg/g	%	mg/g	%	mg/g	%	mg/g	%	mg/g	%	%	mg
Sterili — *Sterile*	.	6.8	56	5.3	44	1.4	12	2.3	19	0.4	3.5	0.9	7	0.3	2.5	10	12.1
Actinomyces sp.	14	5.6	46	6.5	54	0.8	6.5	3.7	31	0.6	5	1.1	9	0.3	2.5	11.5	12.1
	30	7.2	58	5.1	42	1.5	12.5	2.2	18	0.2	2	0.9	7	0.3	2.5	10	12.3
	90	8.2	66	4.2	34	0.9	7	2.5	20	0.2	2	—	—	0.6	5	5	12.4
Bacillus mycoides	14	7.3	60	4.8	40	1.9	15.5	1.4	11.5	0.2	1.5	1.0	8	0.3	2.5	10.5	12.1
	30	7.7	64	4.4	36	1.7	14	1.5	12	0.1	1	0.8	6.5	0.3	2.5	9	12.1
	90	9.0	73	3.3	27	0.9	7	1.8	15	0.1	1	—	—	0.5	4	4	12.3
Trichoderma köningi	14	8.8	72	3.4	28	0.5	4	1.2	10	0.3	2.5	1.1	9	0.3	2.5	11.5	12.2
	30	9.8	80	2.4	20	0.3	2.5	0.6	5	0.2	2	1.1	9	0.2	1.5	10.5	12.2
	90	10.7	88	1.4	12	0.3	2.5	0.5	4	0	0	—	—	0.6	5	5	12.1
Sekakasvusto — *Mixed soil flora*	14	8.2	68	3.9	32	0.7	6	1.1	9	0.2	1.5	1.5	12	0.4	3.5	16	12.1
	30	7.5	62	4.6	38	0.5	4	1.9	16	0.4	3.5	1.5	12	0.3	2.5	14.5	12.1
	90	8.7	72	3.4	28	0.2	1.5	1.8	15	0.2	1.5	—	—	1.2	10	10	12.1

olosuhteet kuin muille. Olisi odottanut homeen sitovan runsaammin epäorgaanista fosforia orgaaniseksi, mutta bakteerin pieni massa ei edellytäkään enempää nukleiiniaineita. *Act. violaceus ruber*in todettiin (s. 43) sisältävän paljon fytiiniä, eikä sen vuoksi tarvitse ihmetellä fytiinin lisääntymistä sädesieniviljelmässä.

Trichoderma mineraloi tehokkaasti sonnan fosforia hajoittaen nukleiiniaineitakin suunnilleen yhtä nopeasti kuin rakentaen. *Bac. mycoides* oli jonkin verran heikompi. Sekakasvusto syntetisoi nukleiinihappoja lähinnä muitten orgaanisten yhdistysten fosforista, sädesieni käytti tähän tarkoitukseen epäorgaanistakin.

Fosforin mineraloituminen on leimaa-antavana piirteenä sieniaineksen hajaantuessa. Ainoana poikkeuksena ovat sädesieniviljelmät, joissa epäorgaanista fosforia on kahden ensimmäisen viikon aikana muuttunut veteenliukeneviksi orgaanisiksi yhdistyksiksi. Myöhempienkin analyysien mukaan sädesienet ovat mineraloineet orgaanista fosforia heikoimmin. *Trichoderma* on jo alusta asti tehokkain, ja *Bac. mycoides* kilpailee tässä suhteessa sekakasvuston kanssa. Viimemainitussa muodostui aluksi runsaimmin nukleiiniainesta ja myöhemminkin sitä oli suhteellisesti enemmän kuin muissa.

Näiden kokeiden tulokset ovat vahvistaneet käsitystä siitä, että *kasvi- ja mikrobiaineksen orgaaniset fosforiyhdistykset eivät vaadi spesifistä hajoittajakasvustoa*, vaan että *useimmat pieneliöt kykenevät entsyymeillään hydrolysoimaan niitä ja käyttämään niitä fosforiravinnokseen.* Materiaalin käyttökelpoisten hiiliyhdistysten määrä säätää, voiko fosforia vapautua epäorgaanisena, mutta myös *eri mikrobeilla näyttää olevan luonteenomainen mineraloimistehonsa.* On mielenkiintoista todeta, että *tämä kytkeytyy ainakin jossain määrin typen mobilisoimiskykyyn:* onhan *Trichoderma* eräitä tärkeimpiä ammonisaation suorittajia maaperän sienten (Henrici 1930, s. 96) samoin kuin *Bac. mycoides* bakteerien joukossa (Waksman 1927, s. 491).

6. Maan orgaanisen fosforin mineraloitumisesta.

Maan orgaaninen fosfori ei sovellu sellaisenaan ainakaan huomattavassa määrässä kasvien ravinnoksi, koska viljelysmaamme ovat fosforilannoituksen tarpeessa huolimatta runsaista orgaanisen fosforin varastoistaan. Jotta nämä tulisivat kasvien hyödyksi on välttämätöntä, että orgaaniset yhdistykset mineraloituvat tai ainakin pilkkoutuvat niin pitkälle, että kasvit pystyvät ottamaan ne sellaisenaan tai irroittamaan fosfaatti-ionit omilla entsyymeillään.

Edellä on osoitettu, että maan orgaanisen fosforikompleksin olemassaolo riippuu toisaalta mikrobien energiataloudesta ja toisaalta maan kyvystä pidättää orgaanisia fosforiyhdistyksiä vaikeasti hajaantuvina muo-

Taulukko 18. Kalkituksen vaikutus maan orgaanisen fosforin mineraloitumiseen.

Table 18. Influence of liming on the mineralization of organic phosphorus in soil.

Kokeen n:o *No. of expt.*	Maalaji *Soil*	$CaCO_3$ kg/ha	pH	4-n H_2SO_4:n uuttama *Extracted by 4-n H_2SO_4*				5 % NH_4OH:n uuttama *Extracted by 5 % NH_4OH*			Yhteensä uuttunut *Total extracted*			
				kok. *tot.*	epäorg. *inorg.*	org.	org. P_2O_5 % tot. org. P_2O_5	kok. *tot.*	epäorg. *inorg.*	org.	kok. *tot.*	epäorg. *inorg.*	org.	org. P_2O_5 % tot. P_2O_5
				P_2O_5 mg/kg				P_2O_5 mg/kg			P_2O_5 mg/kg			
75	Hieta — *Silt*	0	4.81	1 370	1 050	320	31	760	30	730	2 130	1 080	1 050	49
		8 000	5.44	1 420	1 080	340	29	880	60	820	2 300	1 140	1 160	50
132	Hiesu — *Loam*	0	6.81	1 150	1 000	150	33	330	30	300	1 480	1 030	450	30
		8 000	7.51	1 150	980	170	43	290	30	260	1 440	1 010	430	30
73	Jäykkä savi — *Heavy clay*	0	5.74	1 870	1 620	250	33	580	70	510	2 450	1 690	760	31
		8 000	6.50	1 910	1 620	290	40	520	80	440	2 430	1 700	730	30
4	Urpasavi — *Muddy clay*	0	5.30	1 430	1 000	430	37	820	80	740	2 250	1 080	1 170	52
		8 000	6.30	1 310	930	380	35	760	50	710	2 070	980	1 090	53
168	Multa — *Mull*	0	5.73	1 290	960	330	34	700	70	630	1 990	1 030	960	48
		8 000	6.17	1 130	930	200	21	830	70	760	1 960	1 000	960	49
34	Mutasuoturve — *Swamp peat*	0	5.06	1 410	1 120	290	33	610	30	580	2 020	1 150	870	43
		8 000	6.23	1 470	1 260	210	26	620	30	590	2 090	1 290	800	38
93a	Rahkaturve — *Bog peat*	0	5.08	700	460	240	57	240	60	180	940	520	420	45
		8 000	5.51	560	380	180	53	220	60	160	780	440	340	44

toina. Kun maan käyttökelpoisen hiilen määrä alenee, voi fosforia vapautua epäorgaanisena. Myös pH:n korottaminen vaikuttaa samaan suuntaan sekä parantamalla mikrobien, etenkin »vanhan» humuksen hajoittajina tärkeiden sädesienien, kasvuolosuhteita että tekemällä seskvioksidien ja mahdollisen proteiinien sitoman fytiinin helpommin liukenevaksi ja alttiimmaksi mikrobien entsyymeille.

Kalkitus on käyttökelpoisin maan reaktion kohottamiskeino, ja se edistää muutenkin mikrobien toimintaa. Sen edulliseen vaikutukseen onkin viime aikoina kiinnitetty huomiota (Wrenshall ym. 1940, s. 267, Vincent 1944, Salonen 1946, Damsgaard-Sorensen 1946, ss. 672—674). Mainittakoon tässä yhteydessä myös, että Koch ja Oelsner (1922, s. 83) väittävät kokeittensa perusteella, että $CaCO_3$ vapauttaa puhtaasti kemiallisestikin nukleiinihappojen fosforia epäorgaanisina fosfaatteina.

Koska meillä ei ole toistaiseksi esitetty tuloksia kalkituksen vaikutuksesta orgaanisen fosforin mineraloitumiseen kenttäolosuhteissa, tutkittiin muutamien eri maalajeja edustavien kalkituskokeiden maanäytteitä (Tuorila ym. 1939) määrittämällä niitten fosfori happo-emäsuutolla. Taulukossa 18 esitetään tulokset seitsemän kalkituskokeen 0-ruudun ja 8 000 kg $CaCO_3$/ha saaneen ruudun koejäsenen näytteistä, jotka oli otettu kolmantena vuonna kalkitsemisesta.

Tuloksia tarkastettaessa on otettava huomioon, että kalkittujen ruutujen suuremmat sadot ovat käyttäneet enemmän fosforia mutta niistä on myös jäänyt maahan runsaammin orgaanista ainesta kuin 0-ruuduille. Tämän vuoksi ei voida odottaa erityisen selviä eroja eri koejäsenten fosforifraktioiden suuruudessa. Lukuunottamatta kokeita 75 ja 168 kalkituissa ruuduissa on vähemmän orgaanista fosforia kuin kalkitsemattomissa. Useimmissa tapauksissa näyttää siltä, että tämä kalkituksen vaikutuksesta mineraloitunut fosfori on käytetty kasvien ravinnoksi, sillä myös kokonaisfosforin määrä on yleensä pienempi. Tämän takia kalkittujen ruutujen näytteissä voikin usein olla prosenttisesti enemmän orgaanista fosforia. Kalkitus näyttää yleensä vähentäneen etenkin emäkseen uuttuvan orgaanisen fosforin määrää joko mineraloiden sitä tai muuttaen happoon liukenevaksi.

Edellisten lisäksi tutkittiin eri suuruisten kalkkimäärien vaikutusta ensimmäisenä, viidentenä ja kymmenentenä vuonna kalkitsemisen jälkeen otetuista koe 338:n näytteistä. Koemaa oli mutasuoturvetta. Kalkkikivijauhoa oli annettu 5 000, 10 000 ja 20 000 kg/ha. Kaikki ruudut olivat saaneet vuosittain täyslannoituksen.

Taulukosta 19 voidaan todeta, että *orgaanisen fosforin mineraloituminen on yleensä ollut sitä tehokkaampaa, mitä runsaammin maata on kalkittu.* Etenkin 20 000 kg $CaCO_3$/ha on alentanut orgaanisen fosforin määrää huomattavasti, mutta se onkin nostanut reaktiota lähes 2 pH:lla. Orgaanisen fosforin arvot kohoavat jatkuvasti koevuosien mukana, mikä johtunee

Taulukko 19. Eri suurten kalkkimäärien vaikutus mutasuoturpeen orgaanisen fosforin mineraloitumiseen.

Table 19. Influence of various quantities of lime on the mineralization of organic phosphorus in lowmoor peat.

	$CaCO_3$ kg/ha	pH	4-n H_2SO_4:n uuttama *Extracted by 4-n H_2SO_4* kok. *tot.*	epäorg. *inorg.*	org.	org. P_2O_5 % tot. org. P_2O_5	5 % NH_4OH:n uuttama *Extracted by 5 % NH_4OH* kok. *tot.*	epäor. *inorg.*	org.	Yhteensä uuttunut *Total extracted* kok. *tot.*	epäorg. *inorg.*	org.	org. P_2O_5 % tot. P_2O_5
			P_2O_5 mg/kg				P_2O_5 mg/kg			P_2O_5 mg/kg			
Ensimmäisenä vuotena kalkitsemisesta — *At first year after liming*	0	4.59	1 350	1 000	350	39	590	50	540	1 940	1 050	890	46
	5 000	5.30	1 400	1 230	170	23	610	50	560	2 010	1 280	730	36
	10 000	5.65	1 330	1 080	250	33	550	50	500	1 880	1 130	750	40
	20 000	6.43	1 400	1 240	160	25	550	60	490	1 950	1 300	650	33
Viidentenä vuotena kalkitsemisesta — *At fifth year after liming*	0	5.52	1 100	760	340	33	730	50	680	1 830	810	1 020	56
	5 000	5.90	1 350	1 120	230	26	710	50	660	2 060	1 170	890	43
	10 000	6.59	1 310	1 030	280	32	660	60	600	1 970	1 090	880	45
	20 000	7.15	(1 940	1 860	80	11	680	60	620	2 620	1 920	700	27)
Kymmenentenä vuotena kalkitsemisesta — *At tenth year after liming*	0	5.90	1 540	1 090	450	38	820	70	750	2 360	1 160	1 200	51
	5 000	6.20	1 490	1 100	390	32	900	60	840	2 390	1 160	1 230	51
	10 000	6.30	1 340	1 090	250	22	920	50	870	2 260	1 140	1 120	50
	20 000	6.62	1 150	730	420	39	760	90	670	1 910	820	1 090	57

osittain kasvinjätteiden tuomasta orgaanisesta aineksesta, mutta todennäköisesti lähinnä siitä, että vuotuinen fosfaattilannoitus, 250 kg Psf/ha, on turpeen humuksen ollessa energianlähteenä osittain pidättynyt biologisesti.

SALONEN (1946) on suorittanut mielenkiintoisen muhituskoesarjan ja todennut siinäkin orgaanisen fosforin määrän alenevan sitä enemmän, mitä suurempia kalkkieriä oli käytetty. Koska maan orgaaninen fosfori mineraloituu yleensä sitä tehokkaammin mitä edullisemmat mikrobien, lähinnä sädesienten ja bakteerien, toimintaolosuhteet ovat, tutkittiin samantapaisella muhituskokeella, voidaanko kalkituksen vaikutusta parantaa antamalla samalla typpi- ja kalilannoitus. Karjanlannan ja muun runsaasti käyttökelpoista ravintoa sisältävän orgaanisen aineksen lisääminen edistää myös homeitten toimintaa. Sen vuoksi otettiin sarjaan koejäsen, johon lisättiin palamatonta hevosen sontaa. Koemaiksi valittiin näytteet 2, 3, 6, 8, 9 ja 12. Koejäsenet olivat:

1. 100 g ilmakuivaa maata
2. » » » » + 2 g $CaCO_3$
3. » » » » + » » + 50 mg K_2SO_4 + 75 mg NH_4NO_3
4. » » » » + » » + 5 g ilmakuivaa hevosen sontaa.

Kun lisättävät aineet oli sekoitettu maahan, kostutettiin se tislatulla vedellä ja pantiin $^1/_4$ l:n lasipurkkeihin. Astiat säilytettiin paperilla peitettyinä laboratorion kaapissa 6 kk. Lämpötila oli kokeen aikana + 18°—+22° C. Noin kerran kuukaudessa maat sekoitettiin ja haihtunut vesi korvattiin. Taulukossa 20 on maista suoritettujen analyysien tuloksia. Neljännen koejäsenen kokonaisfosforin arvo on laskettu lisäämällä 500 mg P_2O_5/kg pelkän maan totaalifosforiin, ja tulokset olettaen, että sonnan kuiva-aineen häviö on ollut 20 %. Jäykässä savessa ei kuitenkaan näytä olleen tätä määrää vastaavasti sonnan fosforia.

Jo pelkkä muhitus on tässä samoin kuin SALOSEN kokeessa saanut orgaanista fosforia mineraloitumaan kaikista maanäytteistä. Sellaisissa maissa, joissa on verraten korkea pH, kalkitus ei ole enää kovin paljon alentanut orgaanisen fosforin määrää, mutta esim. happamessa urpasavessa sen merkitys on ollut huomattava. *Typpi- ja kalilannoituksen vaikutus on ollut aika pieni, mutta useimmissa tapauksissa se on tehostanut fosforin mineraloitumista.* Huolimatta siitä, että sonnan mukana on tullut maahan noin 150—200 mg orgaanista P_2O_5/kg, näiden koejäsenten orgaanisen fosforin määrä on miltei kaikissa maissa pienempi kuin muhittamattoman, useimmissa maissa samaa suuruusluokkaa kuin kalkitsematta muhitettujen. Joskaan neljännen koejäsenen arvojen perusteella ei voida tehdä varmoja johtopäätöksiä, on kuitenkin ilmeistä, ettei ainoastaan sonnan vaan myös maan orgaanista fosforia on mineraloitunut. Kun ote-

Taulukko 20. Maan orgaanisen fosforin mineraloituminen.

Table 20. Mineralization of the organic phosphorus in soil.

Näyte ja käsittely *Sample and treatment*	Tot. P_2O_5 mg/kg	pH	4-n H_2SO_4:n uuttama *Extracted by 4-n H_2SO_4* kok. *tot.*	epäorg. *inorg.*	org.	5 % NH_4OH:n uuttama *Extracted by 5 % NH_4OH* kok. *tot.*	epäorg. *inorg.*	org.	Yhteensä uuttunut *Total extracted* kok. *tot.*	epäorg. *inorg.*	org.	Org. P_2O_5 % tot. P_2O_5	C %	C/org.P
			P_2O_5 mg/kg			P_2O_5 mg/kg			P_2O_5 mg/kg					
2. Hieta, alkup. — *Silt, orig.*	1 320	5.80	790	560	230	380	20	360	1 170	580	590	45	3.35	130
0		5.38	840	600	240	330	20	310	1 170	620	550	42	3.21	135
Ca		7.80	840	600	240	330	40	290	1 170	640	530	40	3.12	135
Ca + KN		7.81	830	610	220	340	40	300	1 170	650	520	39	3.14	139
Ca + sonta — *Ca + manure*	1 820	8.10	1 290	1 000	290	380	30	350	1 670	1 030	640	35	3.87	139
3. Jäykkä savi, alkup. — *Heavy clay, orig.*	2 580	5.95	1 400	1 100	300	870	40	830	2 270	1 140	1 130	44	2.73	55
0		5.88	1 390	1 130	260	880	50	830	2 270	1 180	1 090	42	2.60	55
Ca		8.05	1 430	1 140	290	840	40	800	2 270	1 180	1 090	42	2.62	55
Ca + KN		7.88	1 450	1 170	280	820	40	780	2 270	1 210	1 060	41	2.70	58
Ca + sonta — *Ca + manure*	3 080	8.20	1 750	1 500	250	870	50	820	2 620	1 550	1 070	35	3.61	78
6. Urpasavi, alkup.—*Muddy clay, orig.*	2 370	4.65	1 240	1 150	90	830	60	770	2 070	1 210	860	36	7.75	208
0		4.50	1 400	1 200	200	690	70	620	2 090	1 270	820	35	7.75	217
Ca		7.00	1 470	1 300	170	610	60	550	2 080	1 360	720	30	7.26	231
Ca + KN		6.65	1 480	1 310	170	590	60	530	2 070	1 370	700	29	7.15	234
Ca + sonta — *Ca + manure*	2 870	7.28	1 920	1 640	280	650	70	580	2 570	1 710	860	30	8.22	226
8. Hiekkamulta, alkup. — *Sandy mull, orig.*	3 840	6.20	2 070	1 650	420	1 370	60	1 310	3 440	1 710	1 730	45	5.75	77
0		5.78	2 180	1 730	450	1 250	60	1 190	3 430	1 790	1 640	43	(6.23)	(87)
Ca		7.62	2 190	1 760	430	1 250	70	1 190	3 440	1 830	1 610	42	(6.06)	(86)
Ca + KN		7.51	2 190	1 760	430	1 240	70	1 170	3 430	1 830	1 600	42	(6.18)	(89)
Ca + sonta — *Ca + manure*	4 340	7.70	2 620	2 180	440	1 360	80	1 280	3 980	2 260	1 720	40	(7.02)	(94)
9. Mutasuoturve, alkup. — *Swamp peat, orig.*	3 200	4.55	1 130	790	340	1 650	90	1 560	2 780	880	1 900	59	31.5	370
0		4.76	1 310	880	430	1 510	70	1 440	2 820	950	1 870	58	28.6	351
Ca		5.70	1 360	910	450	1 450	70	1 380	2 810	980	1 830	57	26.2	329
Ca + KN		5.80	1 370	940	430	1 450	90	1 360	2 820	1 030	1 790	56	24.4	313
Ca + sonta — *Ca + manure*	3 700	5.70	1 780	1 310	470	1 520	80	1 440	3 300	1 390	1 910	51	27.3	328
12. Rahkaturve, alkup. — *Bog peat, orig.*	3 160	5.04	1 010	520	490	1 920	80	1 840	2 930	600	2 330	74	30.5	299
0		5.08	1 170	620	550	1 770	100	1 670	2 940	720	2 220	70	(31.2)	(322)
Ca		5.70	1 260	650	610	1 650	90	1 560	2 910	740	2 170	69	(31.0)	(327)
Ca + KN		5.65	1 300	660	640	1 620	90	1 530	2 920	750	2 170	69	(31.7)	(335)
Ca + sonta — *Ca + manure*	3 660	5.90	1 640	990	650	1 810	100	1 710	3 450	1 090	2 360	64	(32.0)	(311)

taan huomioon, että pelkän sonnan humifioituessa sen orgaanisen fosforin suhteellinen määrä ei muutu paljonkaan (vrt. taulukko 11 s. 48), näyttää siltä, että *sonnan lisääminen on useissa tapauksissa parantanut kalkituksen vaikutusta.* Hiilen ja orgaanisen fosforin suhteet osoittavat, ettei fosforin mineraloituminen ole aina edellyttänyt humuksen vastaavaa hajaantumista. On ehkä kuitenkin liian rohkeata väittää näiden arvojen perusteella, että kalkituksen vaikutus olisi kohdistunut lähinnä seskvioksidien pidättämän orgaanisen fosforin mineraloimiseen.

Chang (1939) on tutkiessaan oljen humifioitumista todennut, että fosfaattien lisääminen edisti huomattavasti hajaantumisprosessia. Mahdollista myös on, että edellä havaittu sonnan suotuisa vaikutus maan fosforin mineraloitumiseen voi johtua osittain sonnassa tulleesta epäorgaanisesta fosforista. Fosfaattien merkityksen selvittämiseksi järjestettiin pieni muhituskoe mutasuoturvenäytteellä 10. Koejäsenet saivat seuraavat lisäykset:

1. 0
2. $CaCO_3$ 20 g/kg
3. » » + P_2O_5 400 mg/kg

Fosfori annettiin K_2HPO_4:na. Sopivan kosteat maanäytteet pidettiin lasiastioissa lämpökaapissa +27° C:ssa 2 kk. Analyysitulokset ovat taulukossa 21.

Tässäkin kokeessa on jo suotuisissa olosuhteissa tapahtunut muhittaminen mineraloinut huomattavasti orgaanista fosforia. Kalkitus on vain jonkin verran parantanut tulosta, mutta sen lisäksi annettu *fosfaattilannoitus on edistänyt melkoisesti orgaanisen fosforin mineraloitumista.* Orgaanisen aineksen hajaantuminen on taas ollut suhteellisesti heikompaa kuin orgaanisen fosforin. Kalkituksen ja fosfaattilannoituksen vaikutus on kohdistunut jälleen lähinnä emäkseen liukenevaan orgaaniseen fosforiin.

Edellä esitetyissä laboratoriokokeissa on saatu 70—160 mg orgaanista P_2O_5/kg mineraloitumaan verraten lyhyessä ajassa muhituksen ja kalkituksen vaikutuksesta. Joskin on todennäköistä, että prosessi on hitaampaa luonnossa kuin näin suotuisissa olosuhteissa, voidaan kuitenkin todeta, että maan orgaaninen fosfori mineraloituu eikä siis ainakaan kokonaisuudessaan ole kuollutta pääomaa. Asia erikseen on, missä määrin tästä on hyötyä kasveille. Salonen (1946) olettaa tulostensa perusteella, että mineraloituva orgaaninen fosfori muuttuu laktaattiin liukenevaksi fosfaatiksi. Kalkituksen aiheuttama maan pH:n kohoaminen ja siitä johtuva epäorgaanisen fosforin parempi liukeneminen riittänee kuitenkin selittämään kalkittujen maitten laktaattilukujen kasvun kalkitsemattomiin verraten, joten orgaanisella fosforilla ei tarvitse olla osuutta siihen. On kyllä todennäköistä, että orgaanisista yhdistyksistä vapautuva epäorgaaninen fosfori on helposti kasvien otettavissa, ennen kuin se ehtii pidättyä maahan, mutta myöhemmin se ei liene käyttökelpoisempaa kuin

Taulukko 21. Fosfaatin vaikutus mutasuoturpeen orgaanisen fosforin mineraloitumiseen.

Table 21. Influence of phosphate on the mineralization of organic phosphorus in swamp peat.

Käsittely *Treatment*	pH	4-n H_2SO_4:n uuttama *Extracted by 4-n H_2SO_4*			5 % NH_4OH:n uuttama *Extracted by 5 % NH_4OH*			Yhteensä uuttunut *Total extracted*			Org. P_2O_5 % tot. P_2O_5	C %	C/org. P
		kok. *tot.*	epäorg. *inorg.*	org.	kok. *tot.*	epäorg. *inorg.*	org.	kok. *tot.*	epäorg. *inorg.*	org.			
		P_2O_5 mg/kg			P_2O_5 mg/kg			P_2O_5 mg/kg					
Alkuperäinen maa — *Original soil*	4.45	980	560	420	1 450	80	1 370	2 430	640	1 790	64	39.4	505
1. 0	4.95	1 310	970	340	1 280	60	1 220	2 590	1 030	1 560	56	39.3	580
2. $CaCO_3$ 20 g/kg	5.25	1 350	970	380	1 210	60	1 150	2 560	1 030	1 530	55	38.7	580
3. » + P_2O_5 400 mg/kg	5.28	1 860	1 480	380	1 140	70	1 070	3 000	1 550	1 450	52	38.1	600

maan muukaan epäorgaaninen fosfori. Jatkuvana heikkonakin fosforilannoituksena sillä kuitenkin täytyy olla merkitystä kasvien fosforitaloudessa. Onneksi *sellaiset toimenpiteet, jotka yleensä parantavat maan kasvukuntoa, kuten kalkitus, lannoitus ja muokkaus, edistävät myös maan orgaanisten fosforivarojen hyväksikäyttöä.*

7. Maan veteenliukenevasta orgaanisesta fosforista.

Maan epäorgaanisesta fosforista on lähinnä sen helposti liukeneva tai vaihtuva osa kasvien käytettävissä, ja samoin lienee vain maanesteen orgaanisella fosforilla tai siihen helposti liukenevilla yhdistyksillä merkitystä kasvien suoranaisena ravintona. Koska tästä orgaanisen fosforikompleksin osasta tiedetään toistaiseksi hyvin vähän, on syytä selvittää sen määrää, kokoonpanoa ja arvoa fosforiravintona.

a. *Maan orgaanisen fosforin liukenemisesta veteen.*

Maanesteessä on PIERREN ja PARKERin (1927, s. 121) havaintojen mukaan yleensä paljon enemmän orgaanista kuin epäorgaanista fosforia. Heidän tutkimissaan BURDin ja MARTINin (1923) kehittämällä »displacing»-menetelmällä saaduissa maanesteissä orgaanisen fosforin väkevyys vaihteli 0.18—0.90 mg PO_4/l ja oli keskim. 0.47 mg/l, mikä vastasi 84 % maanesteen kokonaisfosforista. Sen sijaan vesiuutteissa, jotka oli valmistettu PIERREN ja PARKERin (1926) »collodion sack»-menetelmällä uuttosuhteena 1 : 5, orgaanista fosforia oli vain 0.05—0.64 mg PO_4/l, keskim. 0.22 mg/l, eli noin 40 % uutteen kokonaisfosforista. Vesiuutteisiin oli liuennut samasta maamäärästä enemmän sekä orgaanista että epäorgaanista fosforia kuin vastaava »displaced solution» sisälsi, orgaanista tosin keskim. vain 2.5-kertaisesti, epäorgaanista jopa 16-kertaisesti. PIERRE ja PARKER selittivät tulosten perusteella, että orgaaninen fosfori liukenee veteen huonommin kuin epäorgaaninen, mutta maanesteen muut ainesosat alentavat enemmän epäorgaanisen kuin orgaanisen fosforin liukenevaisuutta. Jos tämä pitää paikkansa, täytyy maauutteen fosforista sitä pienemmän osan olla orgaanisessa muodossa, mitä enemmän vettä käytetään samaa maamäärää kohti. Tämän tarkistamiseksi määritettiin koemaista tislattuun veteen sekoitussuhteissa 1 : 5, 1 : 20 ja 1 : 100 liukeneva orgaaninen fosfori. Huiskutettiin EGNÉRin (1932) laitteella puoli tuntia, suodatettiin imua käyttäen kovan paperin läpi, joka pestiin ennen käyttöä laimealla rikkihapolla ja vedellä. Useimmissa tapauksissa oli suodattaminen uusittava suppilossa olevan maakerroksen läpi, mutta jo toisella kerralla saatiin yleensä aivan kirkkaita uutteita. Suodoksesta määritettiin kokonais- ja epäorgaaninen fosfori tavalliseen tapaan ja niiden erotuksen katsottiin edustavan veteen liuennutta orgaanista fosforia. Tulokset ovat taulukossa 22.

Taulukko 22. Orgaanisen fosforin liukeneminen veteen eri uuttosuhteissa ½ tunnin uuttoaikana.

Table 22. Dissolution of organic phosphorus in water in various extraction ratios during half an hour.

Näyte *Sample*	1 : 5				1 : 20				1 : 100					
		Org. P_2O_5				Org. P_2O_5				Org. P_2O_5				
	pH	mg/l	mg/kg	% liuenneesta *of dissolved*	pH	mg/l	mg/kg	% liuenneesta *of dissolved*	pH	mg/l	mg/kg	% liuenneesta *of dissolved*	kg/ha	% kok. org. P_2O_5 *tot. org. P_2O_5*
1. Hiekka — *Sand*	6.10	0.28	1.4	76	6.15	0.14	2.8	56	6.34	0.04	4	36	12	2
2. Hieta — *Silt*	5.75	0.43	2.2	88	5.94	0.19	3.8	76	6.11	0.08	8	67	19	1.4
3. Jäykkä savi — *Heavy clay*	6.02	0.82	4.1	77	6.11	0.30	6.0	53	6.28	0.09	9	35	22	0.8
4. Hietasavi — *Silt clay*	5.85	0.38	1.9	75	6.30	0.17	3.4	65	6.37	0.05	5	45	12	0.8
5. Kevyt savi — *Light clay*	6.15	0.91	4.6	49	6.70	0.57	11.4	37	6.70	0.20	20	29	50	2.1
6. Urpasavi — *Muddy clay*	4.70	0.43	2.2	88	4.82	0.18	3.6	78	5.04	0.08	8	62	15	1.1
7. Lieju — *Mud*	5.25	0.22	1.1	79	5.44	0.08	1.6	57	5.66	0.05	5	50	9	0.6
8. Hiekkamulta — *Sandy mull*	6.19	0.71	3.5	66	6.28	0.32	6.4	40	6.48	0.13	13	34	31	0.8
9. Mutasuoturve — *Swamp peat*	4.65	3.92	19.6	92	4.80	1.74	34.8	84	5.03	0.47	47	62	59	2.4
10. « »	4.45	7.07	35.4	84	4.71	2.46	49.2	59	4.90	0.52	52	36	70	3.0
11. Rahkaturve — *Bog peat*	5.45	0.46	2.3	89	5.70	0.23	4.6	79	5.80	0.05	5	45	13	0.2
12. » »	5.04	1.45	7.3	97	5.40	0.76	15.2	88	5.70	0.22	22	71	61	0.9

Orgaanisen fosforin osuus liuenneen fosforin kokonaismäärästä pienenee säännöllisesti sekoitussuhteen väljentyessä, joten PIERREn ja PARKERin käsitys näyttää olevan oikea. Uutteiden erilaisesta valmistustavasta johtunee, että sekoitussuhteessa 1 : 5 liukenevan orgaanisen fosforin osuus kokonaisfosforista on huomattavasti suurempi kuin PIERREn ja PARKERin tutkimuksessa. Turvemaista liukenee miltei pelkästään orgaanista fosforia ja kivennäismaistakin, erittäin runsaasti lannoitettua kevytsavinäytettä lukuunottamatta yli puoleksi. Sekoitussuhteessa 1 : 100 on vielä yleensä ainakin kolmasosa fosforista orgaanista.

Näin suuri orgaanisen fosforin suhteellinen määrä voi tuntua oudolta, mutta kirjallisuudessa esiintyvien, veteenliukenevaa orgaanista fosforia koskevien niukkojen tietojen joukossa mainitaan vielä suurempia prosentteja: BARTHOLOMEW (1931, s. 215), joka kastelututkimustensa yhteydessä määritti vesiuutteen (1 : 5) epäorgaanisen ja orgaanisen fosforin, totesi orgaanisen fosforin edustavan yli 80 %:a veteenliukenevan fosforin kokonaismäärästä, jopa eräissä tapauksissa miltei 100 %:a.

Koska liuenneen orgaanisen fosforin määrä kiloa kohti kasvaa sekoitussuhteen väljentyessä, on luultavaa, että maanäytteissä on huomattavasti enemmän veteenliukenevaa orgaanista fosforia kuin sekoitussuhteessa 1 : 100 saadut arvot osoittavat. Nekin edustavat kuitenkin hiekkaa, hietasavea ja liejua lukuunottamatta huonon viljasadon, eräät jopa hyvänkin sadon tarvitsemaa fosforin määrää. Yleensä vain vajaa 1 % orgaanisen fosforin kokonaismäärästä on liuennut, hiekasta, kevyestä savesta ja mutasuoturpeista kuitenkin yli 2 %:n. *Maan orgaanisen fosforin liukenevaisuus näyttää tämän perusteella verraten huonolta. Se vastaa suunnilleen epäorgaanisen fosforin liukenevaisuutta.*

Kasvinravitsemuksen kannalta ei ole tärkeintä, miten väkevinä liuoksina ravintoaineet ovat maanesteessä, vaan missä määrin maa kykenee jatkuvasti korvaamaan kasvien ja mikrobien ottamat ionit. Maanesteen epäorgaanisen fosforin väkevyys on hämmästyttävän pysyväinen (BURD ja MARTIN 1923 ja 1924, HOAGLAND 1925, v. WRANGELL ja HAASE 1926). Siihen viittaavat myös tämän tutkimuksen yhteydessä tehdyt havainnot: sekoitussuhteen väljentyessä suhteesta 1 : 5 suhteeseen 1 : 100 epäorgaanisen fosforin väkevyys aleni korkeintaan puoleksi. Orgaaninen fosfori sen sijaan, kuten taulukko 22:n arvoista näkyy, saattoi vastaavissa tapauksissa alentua väkevyydeltään miltei kymmenkertaisesti. Näyttää siis siltä, ettei maanesteen orgaaninen fosfori korvaudu yhtä nopeasti kuin epäorgaaninen ja että, vaikka sitä aluksi on enemmän kuin epäorgaanista, sen varasto on nopeammin tyhjennettävissä. Olettamuksen tarkistamiseksi suoritettiin perättäisiä $^1/_2$ tunnin uuttoja eräillä koemailla.

Kuten taulukossa 23 esitetyt tulokset osoittavat, suurin osa, 60—70 %, liuenneesta orgaanisesta fosforista on jo ensimmäisessä uutteessa, myöhemmin liukenee jatkuvasti pieni, mutta tasaisena pysyvä määrä. Epäorgaa-

Taulukko 23. Fosforin liukeneminen veteen perättäisissä uutoissa. Uuttoaika $^1/_2$ t., uuttosuhde 1 : 100.

Table 23. Dissolution of phosphorus in water during successive extractions. Time of extraction half an hour, ratio of extraction 1 : 100.

Uutto *Extraction*	3. Jäykkä savi *Heavy clay*			8. Hiekkamulta *Sandy mull*			9. Mutasuoturve *Swamp peat*		
	Epäorg. *Inorg.*	Org.		Epäorg. *Inorg.*	Org.		Epäorg. *Inorg.*	Org.	
	P_2O_5								
	mg/kg	mg/kg	%	mg/kg	mg/kg	%	mg/kg	mg/kg	%
I	17	9	35	25	13	34	29	47	62
II	8	3	27	13	2	13	21	7	25
III	5	2	29	11	2	15	11	6	35
IV	—	—	—	9	3	25	9	6	40
Yhteensä — *Total*	30	14	32	58	20	26	70	66	49

nisen fosforin arvot alenevat hitaammin. Ensimmäisen ja toisen uuton välisen huomattavan laskun jälkeen orgaanisen fosforin osuus pääsee taas hiljalleen nousemaan. Näyttää siis siltä, *että veteen liukenevan orgaanisen fosforin varastoa ei voida helposti tyhjentää jatkuvallakaan uutolla, vaikka suurin osa liukeneekin jo ensimmäisellä kerralla.* Kasvinjuuret ottavat fosforia maanesteestä kuitenkin vähemmän ja hitaammin kuin nämä uutot, minkä vuoksi on luultavaa, että epäorgaaninen ehtii korvautua ja sen väkevyys pysyä riittävänä, mutta jos kasvit ottavat orgaanista fosforia, on kyseenalaista, säilyykö sen alkuperäinen väkevyys, kun helpoimmin liukeneva osa on käytetty.

Eräitten koemaitten orgaanisen fosforin ja orgaanisen aineksen liukenemista veteen vertailtiin määrittämällä perättäisistä uutoista saaduista suodoksista myös orgaaninen hiili permanganaattihapetuksella. Taulukossa 24 esitetyistä tuloksista on nähtävissä, että molempien määrä vähenee jatkuvasti, fosforin yleensä nopeammin kuin hiilen, koska suhde C org. P — rahkaturvetta lukuunottamatta — kohoaa, joskaan ei tasaisesti. Tämä suhde on mutasuoturpeitten ensimmäisessä uutteessa noin puolet näytteen kokonaishiilen ja orgaanisen fosforin suhteesta, kivennäismaissa yleensä huomattavasti suurempi ja rahkaturpeessa viisinkertainen. Jäykästä savesta, hiekkamullasta ja rahkaturpeesta on viidessä peräkkäisessä uutossa liuennut ainoastaan vajaa prosentti orgaanisen fosforin kokonaismäärästä, kevyestä savesta sensijaan noin 3.5 %. Hiiltä on kaikista liuennut suhteellisesti hiukan vähemmän. Mutasuoturpeista on näytteestä 10 uuttunut hämmästyttävän runsaasti sekä orgaanista fosforia että humusta. Kymmenessä peräkkäisessä uutossa on näytteestä liuennut noin 8—9 % kokonaishiilestä. Näyte 9:n orgaanisesta fosforista on saatu uutetuksi vähän yli 2 %, mutta näyte 10:stä 350 mg kilosta eli noin 20 % orgaanisen fosforin kokonaismäärästä. Epäorgaanisesta fosforista on liuennut noin 13 %. On mahdollista, että mikrobeilla on osuu-

Taulukko 24. Orgaanisen fosforin ja hiilen liukeneminen veteen.

Table 24. Dissolution of organic phosphorus and carbon in water.

Uutto *Extraction*	Org. P_2O_5 mg/kg	Org. P_2O_5 %	C mg/kg	C/org.P	Org. P_2O_5 mg/kg	Org. P_2O_5 %	C mg/kg	C/org.P
	3. Jäykkä savi — *Heavy clay*				5. Kevyt savi — *Light clay*			
I	4.1	77	190	200	20.8	36	600	130
II	1.7	61	110	280	9.5	35	250	120
III	0.6	54	50	360	1.2	7	110	400
IV	0.2	22	20	440	0.9	7	70	340
V	0.2	18	20	440	0.8	7	60	330
Yhteensä — *Total*	6.8	—	390	—	33.2	—	1 090	—
	8. Hiekkamulta — *Sandy mull*				11. Rahkaturve — *Bog peat*			
I	5.3	71	240	200	2.4	86	570	1 040
II	1.0	35	160	700	2.6	81	320	540
III	1.2	48	80	290	1.8	92	170	410
IV	0.8	47	40	220	1.0	71	160	700
V	1.1	58	40	160	0.9	69	100	480
Yhteensä — *Total*	9.4	—	560	—	8.7	—	1 320	—
	9. Mutasuoturve — *Swamp peat*				10. Mutasuoturve — *Swamp peat*			
I	22.6	88	960	190	148.8	88	8 600	250
II	4.2	63	330	340	52.6	71	4 200	350
III	3.4	63	220	280	45.8	78	5 600	530
IV	3.6	72	170	210	40.3	88	5 000	540
V	4.3	72	180	180	30.8	85	3 000	420
VI	2.7	50	200	320	19.6	75	2 220	490
VII	0.4	14	120	1 300	6.2	42	1 140	800
VIII	0.4	16	80	870	2.6	20	600	1 010
IX	0.5	22	90	790	2.0	16	490	1 070
X	0.6	27	60	440	4.3	33	450	460
Yhteensä — *Total*	42.7	—	2 410	—	353.0	—	31 300	—

tensa tällaisten määrien uuttumiseen, sillä etenkin myöhempien uutteiden suodattuminen oli hyvin hidasta ja maa joutui siten olemaan märkänä yli vuorokauden uuttojen välillä. Mutta kovin suureksi ei kuitenkaan tarvitse arvioida mikrobien mobilisoiman fosforin määrää; pääosa fosforista ja myös hiilestä saatiin ensimmäisissä uutoissa, jolloin suodatus vielä oli kohtalaisen nopeaa.

Puolen tunnin uuttoaikana ei vielä ehditä saavuttaa fosforin liukenemisen ja pidättymisen välistä tasapainoa. Ainakin happouutteiden epäorgaanisen fosforin kohdalla liukeneminen on silloin vallitsevana, joskin pidättymistäkin alkaa tapahtua (Russell ja Prescott 1916, s. 72). Uuttoajan pidentyessä pidättyminen yleensä lisääntyy (Heck 1934, s. 478, Salonen 1941, s. 53), kunnes saavutetaan tasapaino, mikä vaatii verraten pitkän ajan. Maan veteenliukenevan orgaanisen fosforin liukenemisesta ja pidättymisestä ei esiintynyt tietoja käytettävissä olleessa kirjallisuu-

dessa. Yleensä on vallinnut sellainen käsitys, että veteenliukenevat orgaaniset fosforiyhdistykset eivät pidättyisi siinä määrin kuin epäorgaaniset fosfaatit, ja sen vuoksi on paljon tutkittu esimerkiksi sokeri- ja glyseriinifosfaattien soveltumista fosforilannoitteeksi (SAUERLANDT 1934, ALLISON, PINCK ja SHERMAN 1941, SPENCER ja WILLHITE 1944). Näillä ja eräillä muilla yhdistyksillä suoritetut varsinaiset pidättymistutkimukset (HILBERT ym. 1938, CONRAD 1939, SCHARRER ja KELLER 1940, KÖTTGEN 1940) ovat kuitenkin osoittaneet, että orgaanisetkin fosfaatit adsorboituvat maahan enemmän tai vähemmän täydellisesti. Mikrobeilla voi olla osuutensa tässä sekä biologisina pidättäjinä että orgaanisten fosforiyhdistysten hajoittajina, mutta on todettu myös selvää orgaanisten fosfaattien adsorptiota.

Uuttoajan vaikutuksesta maan veteenliukenevan fosforin liukenemiseen ja pidättymiseen saa jonkinlaisen käsityksen taulukosta 25, jossa on eräistä koemaista uuttosuhteessa 1 : 20 saadut arvot 1/2 tunnin huiskutuksesta, 6 tunnin huiskutuksesta ja 18 tunnin seisotuksesta sekä 1 kuukauden uuttoajalta, jolloin huiskutettiin päivittäin keskim. 1 tunti. Jotta voitaisiin jossain määrin kontrolloida mikrobien vaikutusta 1 kuukauden uuton aikana, tehtiin rinnakkaishuiskutukset lisäämällä pulloihin 1 % toluolia. Toluoli ei tässä väkevyydessä häirinnyt fosfaatin määritystä. Näin saadut arvot eivät kuitenkaan ole täysin vertailukelpoisia pelkän vesiuutteen arvojen kanssa, sillä toluoli vaikuttaa maakolloidien dispersioasteeseen (MYERS 1941) ja muuttaa siten niiden pidätyskykyä.

Tulokset osoittavat, että *puolessa tunnissa veteen liuenneesta orgaanisesta fosforista on pidättynyt yleensä huomattavasti enemmän kuin epäorgaanisesta*, joten orgaanisen fosforin osuus liuenneesta kokonaisfosforista on alentunut uuttoajan pidentyessä. Ei ole otaksuttavaa, että mikrobit olisivat vuorokauden uuttoaikana ehtineet sanottavasti mineraloida orgaanista fosforia tai pidättää sitä biologisesti, joten orgaanisen fosforin alenemista voidaan pitää maan adsorption aiheuttamana. Luultavasti myös kuukauden kuluessa tapahtunut orgaanisen fosforin 60—80 %:nen vähentyminen on kivennäismaissa lähinnä pelkkää pidättymistä, sillä mikrobien toiminta niukasti energianlähteeksi sopivaa hiiliravintoa sisältävissä maissa on verraten heikkoa. Toluolisoitujen uutteiden fosforinväkevyys on rinnakkaisarvoa melkoista suurempi, mikä johtunee toluolin vaikutuksesta maan kolloideihin. Toluoli ei ole kuitenkaan estänyt kokonaan fosforiyhdistysten pidättymistä. Mutasuoturpeessa mikrobit ovat toimineet tehokkaasti pitkäaikaisessa uutossa, minkä saattoi todeta jo uutteen tavallista tummemmasta väristä, korkeahkosta pH:sta sekä verraten voimakkaasta hajusta. Fosforin arvoista ei voida ratkaista, onko epäorgaanisen fosforin suuri määrä mikrobien aineenvaihdunnassa syntyneiden happojen liuottamaa vai onko se osittain peräisin mineraloituneista orgaani-

Taulukko 25. Puolessa tunnissa veteen liuenneen fosforin pidättyminen uuttoajan kasvaessa. Uuttosuhde 1 : 20.

Table 25. Adsorption of the phosphorus dissolved in water during half an hour by prolonged extraction. Ratio of extraction 1 : 20.

Näyte *Sample*	Uuttoaika *Time of extraction*	Uutteen pH *of extract*	Epäorg. P_2O_5 *Inorg. P_2O_5*			Org. P_2O_5		
			uutteessa *in extract*		pidätt. *adsorbed*	uutteessa *in extract*		pidätt. *adsorbed*
			mg/l	%	%	mg/l	%	%
1. Hiekka — *Sand*	½ tunt. ½ *hours*	6.15	0.11	44	—	0.14	56	—
	1 vrk 1 *day*	6.04	0.09	50	18	0.09	50	36
	1 kk 1 *month*	6.25	0.08	62	27	0.05	38	64
1 % toluolia	»	6.11	0.10	50	9	0.10	50	29
3. Jäykkä savi — *Heavy clay*	½ tunt. ½ *hours*	6.11	0.27	47	—	0.30	53	—
	1 vrk 1 *day*	6.00	0.20	62	26	0.12	38	60
	1 kk 1 *month*	6.30	0.16	73	41	0.06	27	80
1 % toluolia	»	6.18	0.24	53	11	0.21	47	30
4. Hietasavi — *Silt clay*	½ tunt. ½ *hours*	6.30	0.09	35	—	0.17	65	—
	1 vrk 1 *day*	6.30	0.06	38	33	0.10	62	41
	1 kk 1 *month*	6.15	0.04	57	46	0.03	43	82
1 % toluolia	»	5.92	0.14	58	—	0.10	42	41
8. Hiekkamulta — *Sandy mull*	½ tunt. ½ *hours*	6.28	0.49	60	—	0.32	40	—
	1 vrk 1 *day*	6.35	0.41	80	16	0.10	20	63
	1 kk 1 *month*	6.12	0.25	78	49	0.07	22	78
1 % toluolia	»	6.12	0.50	85	0	0.09	15	82
9. Mutasuoturve — *Swamp peat*	½ tunt. ½ *hours*	4.80	0.34	16	—	1.74	84	—
	1 vrk 1 *day*	4.78	0.29	19	15	1.20	81	31
	1 kk 1 *month*	5.60	2.84	63	—	1.70	37	—
1 % toluolia	»	4.70	0.34	30	0	0.80	70	54

sista yhdistyksistä. Orgaanistakin fosforia on liuennut maasta tai uuttunut mikrobiaineksesta, joten myös sen väkevyys on tarkistusarvoa suurempi.

Veteenliukenevan orgaanisen fosforin määrä näyttää riippuvan enemmän maalajista ja maan muista ominaisuuksista kuin sen reaktiosta (vrt. taulukko 22). Tämän tarkistaminen on kuitenkin vaikeata, koska on mahdotonta järjestää koetta, jossa pH olisi ainoa muuttuva tekijä. Käy-

Taulukko 26. Kalkituksen (20 g $CaCO_3$ kg) ja 6 kk:n muhituksen vaikutus veteenliukenevan fosforin määrään. Uuttoaika 1/2 t. uuttosuhde kivennäismaissa 1 : 5, turvemaissa 1 : 10.

Table 26. Influence of liming (20 g $CaCO_3$ kg) and of incubation during 6 months upon the water soluble organic phosphorus. Time of extraction half an hour, ratio of extraction 1 : 5 in mineral soils, 1 : 10 in peat soils.

	pH	Epäorg. *Inorg.* P_2O_5 mg/kg	Org. P_2O_5 mg/kg	Org. %	pH	Epäorg. *Inorg.* P_2O_5 mg/kg	Org. P_2O_5 mg/kg	Org. %
	2. Hieta — *Silt*				3. Jäykkäsavi *Heavy clay*			
Alkuperäinen maa — *Original soil*	5.75	0.3	2.1	88	6.02	1.3	4.1	77
1. 0	5.38	0.4	1.5	78	5.88	0.6	1.3	70
2. Ca	7.80	0.6	2.1	77	8.05	0.7	2.9	82
3. Ca + KN	7.81	0.4	2.7	84	7.88	0.6	2.8	84
	6. Urpasavi *Muddy clay*				8. Hiekkamulta *Sandy mull*			
Alkuperäinen maa — *Original soil*	4.70	0.3	2.1	88	6.19	1.8	3.5	66
1. 0	4.50	0.2	1.5	89	5.78	1.0	2.5	71
2. Ca	7.00	0.4	3.9	91	7.62	1.2	3.2	73
3. Ca + KN	6.65	0.4	2.9	89	7.51	0.9	5.5	87
	9. Mutasuoturve *Swamp peat*				12. Rahkaturve *Bog peat*			
Alkuperäinen maa — *Original soil*	4.76	3.3	21.8	87	5.10	1.4	7.8	89
1. 0	4.76	1.7	4.3	72	4.70	0.6	6.3	91
2. Ca	5.70	0.6	5.7	90	5.70	0.5	7.1	93
3. Ca + KN	5.80	1.8	6.9	90	5.65	0.4	6.5	94

tämmön kannalta se onkin tarpeetonta, mutta sen sijaan lienee syytä selvittää kalkituksen vaikutusta tässä suhteessa. Sitä varten määritettiin edellisessä luvussa selostetun muhitus- ja kalkituskokeen näytteiden veteenliukeneva fosfori. Tulokset ovat taulukossa 26.

Huomio kiintyy ilmiöön, joka esiintyy räikeimpänä mutasuoturpeessa, mutta on selvästi havaittavissa muissakin näytteissä: kalkitsemattomana, mutta myös kalkittuna muhittaminen on aiheuttanut tehokasta sekä orgaanisen että epäorgaanisen fosforin pidättymistä. Tämä havainto sopii kyllä yhteen aikaisemmin saatujen koetulosten kanssa (taulukko 25), joitten mukaan fosforia pidättyy uuttoajan pidentyessä, mutta joutuu kysymään, miten on mahdollista, että alkuperäinen mutasuoturve voi sisältää runsaasti liukenevaa fosforia ja kokeen jälkeen vastaavasti kuivatut ja käsitellyt näytteet vain murto-osan siitä. Tämä pidättyminen tapahtuu sitä paitsi hyvin nopeasti: erään toisen koesarjan tulokset osoittivat, että jo kahdessa viikossa veteenliukenevan orgaanisen fosforin määrä oli alentunut seitsemäsosaksi alkuperäisestä. Luulisi, että vuosikausia pellossa kestänyt muhitus olisi johtanut sellaiseen tasapainoon, ettei muutaman viikon tai kuukauden kuluessa tapahtuisi näin huomattavia muutoksia.

Kalkitus on yleensä estänyt orgaanisen fosforin pidätystä, urpasavessa suorastaan parantanut sen liukenemista. Arvoista ei selviä, onko tämä suoranaista seurausta pH:n kohoamisesta tai Ca-ionin vaikutuksesta, vai ovatko mikrobit pilkkoneet vaikeasti liukenevia orgaanisia yhdistyksiä liukeneviksi. *Typpi- ja kalilannoitus ovat muutamissa tapauksissa lisänneet, muutamissa alentaneet liuenneen fosforin määriä.* Jälkimmäinen ilmiö voi johtua myös osittain siitä, että mikrobit ovat tehokkaammin mineraloineet orgaanista fosforia.

b. *Vesiuutteen orgaanisen fosforin kokoonpanosta ja ominaisuuksista.*

Maan veteenliukenevan orgaanisen fosforin kokoonpanosta ja ominaisuuksista tiedetään toistaiseksi hyvin vähän. Se voi olla nopeasti mineraloituvia kasvi- ja mikrobiaineksen fosforihappoestereitä tai suurimolekyylisten yhdistysten pilkkoutumistuloksia. Se voi myös edustaa vaikeasti hajaantuvan orgaanisen aineksen vähäistä liukenevaa osaa ja muodostaa verraten stabiilin fraktion. Toisaalta on mahdollista, ettei kysymyksessä ole varsinainen vaan kolloidinen liuos, jonka misellit ovat joko orgaanista fosforia sisältäviä molekyylejä tai humus- ja savikolloideja, joihin fosforihappoa on pidättynyt niin voimakkaasti, ettei se pääse reagoimaan, kun uutteen epäorgaaninen fosfori määritetään.

LOHMANN (1928 a) esittää varsinaisina veteenliukenevina orgaanisina yhdistyksinä sokerifosfaatit, sokerien ja fosforihapon esterit, joita on eristetty etenkin hiivoista, sekä aminofosforihapot, joita on mm. lihaksissa. SCHÄFFNER (1931, s. 167) mainitsee, että muuten veteen liukenemattomat fosfatidit ovat lipoproteiineina liukenevia. Myös fytiinihappo ja eräät sen suolat, ei kuitenkaan kasviaineksen hapan Ca-Mg-suola eikä seskvioksidien yhdistykset, ovat enemmän tai vähemmän veteenliukenevia (SUZUKI ja YOSHIMURA 1906, SCHULZE ja WINTERSTEIN 1910, MATTSON 1946). Näiden yhdistysten identifioiminen maan vesiuutteesta on hyvin vaikeata sekä niiden tavattoman pienien määrien että heikohkon analyysitekniikan takia. Esimerkiksi fosforihappoestereiden määrittämisessä on joko turvauduttava orgaanisen osan erikoisreaktioihin tai hydrolyysissä vapautuvan P_2O_5:n mittaamiseen, mitkä molemmat soveltuvat huonosti maauutteen tutkimiseen, koska siinä on sekä monenlaisia orgaanisia fosforiyhdistyksiä että muuta orgaanista ainesta.

Kasvinravitsemuksen kannalta ei olekaan tärkeintä se, minkä orgaanisen yhdistyksen esterinä fosforihappo on, vaan miten helposti se vapautuu. Tätä yritettiin selvittää tutkimalla hapetuksen, hapon ja lämpötilan vaikutusta maauutteiden orgaaniseen fosforiin. Hapettimena käytettiin bromivettä, jota lisättiin, kunnes uute oli täysin väritöntä; hapetus suoritettiin vesihauteella. Kuten taulukosta 27 on nähtävissä, pelkkä bromi

hydrolysoi alle 10 % uutteen fosforista, mutta kun liuos tehtiin 2/3-normaaliseksi rikkihapon suhteen ja kuumennettiin edelleen ½ t. hydrolysoituminen oli jo paljon voimakkaampaa. Pelkän bromikäsittelyn pienehköjen arvojen voisi olettaa johtuvan siitä, ettei vapaa bromi ole poistunut uutteesta täydellisesti, vaan häiritsee fosforin määritystä. Mutta toisaalta 2/3-n rikkihappo on jo huoneen lämpötilassa niin tehokas fosforihapon vapauttaja, että on täysi syy otaksua 1:n ja 4:n käsittelyn erojen olevan todellisia. Vesiuutteen orgaaninen fosfori kestää autoklaavissa keittämistäkin huomattavasti paremmin kuin kuumaa happoa, jopa pitkäaikainen kylmän hapon vaikutus on eräissä uutteissa tehokkaampaa. Mutta eivät edes korkea lämpötila ja väkevä happo pysty hajoittamaan kaikkea vesiuutteen orgaanista fosforia.

Taulukko 27. Veteenliukenevan orgaanisen fosforin hydrolysoituminen.

Table 27. Hydrolysis of the water soluble organic phosphorus.

Näyte *Sample*	Org. P_2O_5 mg/l	Eri käsittelyissä hydrolysoitui org. P_2O_5:sta % *Per cent of org. P_2O_5 hydrolyzed by various treatments*					
		1.	2.	3.	4.	5.	6.
1. Hiekka — *Sand*	0.14	9	13	22	16	32	65
3. Jäykkä savi — *Heavy clay*	0.82	3	4	7	13	16	72
9. Mutasuoturve — *Swamp peat*	2.01	9	22	14	26	31	85

Käsittelyt — *Treatments:* 1. Br_2, 2 t. 95°. 2. 2/3-n H_2SO_4, 48 t. 18°. 3. 1 t. 120°. 4. Br_2, 2 t. 95° + 2/3-n H_2SO_4 1/2 t. 95°. 5. 2/3-n H_2SO_4, 5 t. 95°. 6. 2-n H_2SO_4, 3 t. 125°.

Maan ensimmäisessä vesiuutteessa on ainoastaan sen orgaanisen fosforin helpoimmin liukeneva osa. Koska on syytä olettaa, että tämä eroaa kokoonpanoltaan jälellä olevasta, tutkittiin eräiden näytteiden kolmen perättäisen uutteen orgaanisen fosforin hydrolysoitumista happokäsittelyissä. Uutteet valmistettiin tavalliseen tapaan uuttosuhteena 1 : 10 ja uuttoaikana ½ t. Taulukossa 28 esitetään mutasuoturpeen uutteista saadut tulokset, jotka ovat samansuuntaiset kuin muitten tutkittujen näytteiden: helpoimmin liukeneva orgaaninen fosfori on myös helpoimmin hydrolysoituvaa.

Edellä esitetyn nojalla näyttää siltä, että *suurin osa maan veteenliukenevasta orgaanisesta fosforista on vaikeasti hydrolysoituvaa.* Tämä on hyvin ymmärrettävissä, sillä helposti hajaantuvat orgaaniset yhdistykset tulevat nopeasti käytetyiksi mikrobien ravinnoksi ja vain hajoitusta hyvin kestävät ainekset säilyvät. Huomattava osa eräitten turvemaitten veteenliukenevasta orgaanisesta fosforista on kuitenkin melko helposti hydrolysoitavissa, joten sillä täytyy olla merkitystä kasvien ravintona. Ja mahdollista on, että mikrobien spesifiset entsyymit pystyvät mineraloimaan myös sellaisia veteenliukenevia orgaanisia fosforiyhdistyksiä, jotka kestävät happokäsittelyn ja kuumennuksen.

Taulukko 28. Perättäisissä uutoissa mutasuoturpeesta (9) veteen liukenevan orgaanisen fosforin hydrolysoituminen.

Table 28. The hydrolysis of the organic phosphorus of swamp peat (9) dissolved in water by successive extractions.

Uutto *Extraction*	Org. P_2O_5 mg/l	Eri käsittelyissä hydrolysoitui org. P_2O_5:sta % *Per cent of org. P_2O_5 hydrolyzed by various treatments* 1.	2.	3.
I	2.01	21	44	54
II	0.58	15	29	40
III	0.39	10	15	36
Yhteensä — *Total*	2.98	19	37	49

Käsittelyt — *Treatments:* 1. 2/3-n H_2SO_4, 48 t. 18°. 2. 1-n H_2SO_4 15 min. 100°. 3. 1-n H_2SO_4 3 t. 100°.

Näiden kokeiden perusteella ei voida sanoa mitään varmaa maan veteenliukenevan orgaanisen fosforifraktion kokoonpanosta. Samanlaisia käsittelyjä käytetään kyllä orgaanisten fosforiyhdistysten määrittämiseen, esimerkiksi heksoosidifosfaatti hydrolysoituu täydellisesti ja heksoosimonofosfaatti 25 %:sesti 1-normaalisessa hapossa 100°:ssa 3 tunnin aikana (Lohmann 1928 b). Mutta maauutteessa on luultavasti muitakin kuin näitä yhdistyksiä, joten ei voida väittää helposti hydrolysoituvan osan edustavan lähinnä heksoosifosfaatteja.

On mahdollista, että osa maan vesiuutteen orgaaniseksi määritetystä fosforista on kolloidisesti liuenneena. Ultramikroskooppiset tutkimukset osoittivat, että tavalliseen tapaan valmistetuissa maauutteissa oli kolloidisia aineksia: useimmissa uutteissa oli havaittavissa selvä valokeila ja, kun lisättiin $CaCl_2$:a tai happoa, voitiin todeta jonkin verran suuriakin hiukkasia. Etenkin turvemaissa tämä kolloidinen aines näyttää sisältävän fosforia, sillä Ostwaldin (1922, s. 24) ohjeitten mukaan valmistetun kollodiumfiltterin läpi suodatettu uute sisälsi eräissä tapauksissa melkein 10 % vähemmän orgaanista fosforia kuin vain tavalliseen tapaan suodatettu. Epäorgaanista oli molemmissa yhtä paljon.

Chaminade (1944, 1946) on julkaissut erittäin mielenkiintoisia tutkimuksia, jotka koskevat fosfohumuskomplekseja eli kalsiumin välityksellä humukseen sitoutunutta epäorgaanista fosforihappoa. Näitä yhdistyksiä ei luultavasti kuitenkaan voi olla maan tavallisissa vesiuutteissa, sillä ne uuttuvat Chaminaden mukaan vasta, kun kompleksin kalsium on vaihdettu ammoniumiin käsittelemällä maata ensin NH_4Cl:lla. Jos sellaisia kuitenkin voisi liueta jo tislattuun veteen, niiden fosfori tulisi määritetyksi epäorgaanisena, sillä kompleksi ei ole pysyväinen happamessa reaktiossa.

c. *Maan veteenliukeneva orgaaninen fosfori mikrobien toiminnan tuloksena.*

Mikrobit saattavat lisätä maan veteenliukenevan orgaanisen fosforin määrää joko pilkkomalla vaikeasti liukenevia yhdistyksiä tai syntetisoi-

Taulukko 29. Veteenliukeneva fosfori mikrobien toiminnan tuloksena.
Table 29. Water soluble phosphorus as result of the activity of microbes.

Aika viikkoa *Time weeks*	pH	P_2O_5 Epäorg. *Inorg.* mg/kg	P_2O_5 Org. mg/kg	P_2O_5 Org. %	C mg/kg	pH	P_2O_5 Epäorg. *Inorg.* mg/kg	P_2O_5 Org. mg/kg	P_2O_5 Org. %	C mg/kg
	3. Jäykkä savi — *Heavy clay*					5. Kevyt savi — *Light clay*				
0	—	0.9	0.2	18	20	—	10.8	0.8	7	60
2	6.80	0.4	0.2	30	20	8.30	1.8	0.6	25	80
10	6.42	0.2	0.2	50	20	6.10	1.7	0.8	32	100
	8. Hiekkamulta — *Sandy mull*					11. Rahkaturve — *Bog peat*				
0	—	0.8	1.1	58	40	—	0.4	0.9	69	100
2	7.60	0.8	1.1	58	40	6.25	1.1	1.5	58	180
10	6.40	0.3	0.4	57	20	5.77	0.5	0.4	57	120
	9. Mutasuoturve — *Swamp peat*					10. Mutasuoturve — *Swamp peat.*				
0	—	1.6	0.6	27	60	—	7.1	4.3	33	450
2	5.40	2.9	1.8	38	210	7.20	16.7	34.5	67	3 780
2	—	1.6	1.3	45	210	—	9.1	19.0	68	2 820
8	5.46	1.8	1.1	38	360	6.24	8.2	11.8	59	2 740

malla sokeri- ym. fosfaatteja, jotka sitten uuttuvat kuolleista soluista maanesteeseen. Edellä esitetyissä kokeissa todettiin, että mikrobit lisäsivät tällä tavoin maan vesiuutteen orgaanisen fosforin määrää eräissä tapauksissa moninkertaiseksi. Kysymystä tutkittiin tarkemmin seuraavanlaisilla koesarjoilla.

Sivulla 76 esitetyn uuttokokeen 200 ja 100 g:n suuruiset maanäytteet jätettiin viimeisen uuton jälkeen pulloihin ja lisättiin 500 ml tislattua vettä eli puolet uuttosuhteen edellyttämästä vesimäärästä. Käytettiin 2 l:n vetoisia ns. maitopulloja. Niitä ravistettiin päivittäin muutamia kertoja ja silloin tällöin pidettiin tulpat avoinna, jotta olosuhteet pysyisivät aerobeina. Ennen suodattamista lisättiin 500 ml vettä ja huiskutettiin koneessa $^1/_2$ t. Ensimmäinen analysointi suoritettiin kahden viikon kuluttua kokeen alusta, toinen kymmenen viikon kuluttua ensimmäisestä. Mutasuoturpeitten uutteet analysoitiin lisäksi myös kahden viikon kuluttua ensimmäisestä kerrasta. Viimeisellä kerralla määritettiin pH maalietteestä, muulloin suodatetusta uutteesta. Tulokset ovat taulukossa 32, johon on merkitty myös viimeisessä uutossa ennen mobilisoimiskokeen alkamista saadut arvot.

Kivennäismaitten sekä epäorgaaninen että orgaaninen fosfori on mobilisoitunut yhtä heikosti. Rahkaturpeessa on havaittavissa jonkin verran fosforin liukenemista, samoin ensimmäisessä mutasuoturpeessa. Toisen mutasuoturpeen fosfori näyttää olevan erityisen helposti liukenevaa tai sellaiseksi muutettavissa. Kuten jo edellä todettiin (s. 72), lähes parikymmentä prosenttia sen orgaanisesta ja yli kymmenen prosenttia epä-

orgaanisesta fosforista saatiin uutetuksi 10:llä perättäisellä huiskutuksella. Mikrobien toiminta on lisännyt tätä määrää huomattavasti ja lisäisi varmaan edelleen, jos koetta jatkettaisiin, vaikka todennäköisesti kerta kerralta uuttuisi vähemmän fosforia. Tuloksista ei voida päätellä, onko uuttunut epäorgaaninen fosfori osittain peräisin mineraloituneista orgaanisista yhdistyksistä, vai onko se liuennut maasta. Liuenneen orgaanisen hiilen suuri määrä osoittaa, että turvemaiden humus on ollut tehokkaan hajoituksen kohteena, joten uuttunut orgaaninen fosfori lienee pilkkoutunutta humuksen fosforia eikä mikrobien syntetisoimia yhdistyksiä.

Mikrobien toiminnan tehokkuus ja suunta riippuvat oleellisesti niiden energian ja typpiravinnon saannista. Näitten seikkojen vaikutusta maan fosforin mobilisoitumiseen yritettiin selvittää koesarjalla, jossa yhteen koejäseneen lisättiin hiiliravinnoksi 1 % glukoosia, toiseen typpeä NH_4NO_3:na, jota annettiin 0.2 % ja kolmanteen molempia. Koemaina olivat tislatulla vedellä useaan kertaan uutetut näytteet 3 ja 9. 25 g maata punnittiin 450 ml:n patenttikorkkiseen virvoitusjuomapulloon, lisättiin 250 ml tislattua vettä ja siihen liuotettuna glukoosi ja ammoniumnitraatti. Yhteen koejäseneen lisättiin 1 % toluolia mikrobien toiminnan estämiseksi, yksi jätettiin ilman lisäyksiä. Huiskutettiin EGNÉRin laitteessa päivittäin noin 1 tunti. Ensimmäisen kuukauden aikana ei pulloja avattu, joten lietteeseen pääsi syntymään anaerobit olosuhteet. Myöhemmin analysoitujen pullojen tulpat pidettiin aika ajoin avoinna hapen puutteen poistamiseksi.

Kuukauden kuluttua määritettiin liuennut epäorgaaninen ja orgaaninen fosfori tavalliseen tapaan suodatetuista uutteista, toinen osa analysoitiin vasta neljän kuukauden kuluttua. Taulukossa 30 on esitetty saadut tulokset. Vertailun vuoksi määritettiin kokeissa käytetyistä uutetuista maista myös ½ tunnissa tislattuun veteen liukeneva fosfori.

Savimaassa, glukoosia saaneita koejäseniä lukuunottamatta, mikrobit ja todennäköisesti myös maan kolloidit ovat pidättäneet sekä orgaanista että epäorgaanista fosforia. Mutasuoturpeissa taas mikrobit ovat yleensä saattaneet liuokseen hyvin runsaasti molempia. Ainoana poikkeuksena on pelkkää typpeä saanut koejäsen, jossa kuukauden kuluttua analysoituna oli vain niukasti enemmän orgaanista fosforia kuin ½ tunnin uutosta saadussa suodoksessa. Näyttää siltä, että ammoniumnitraatti on joko edistänyt fosforin biologista pidättymistä tarjotessaan mikrobien solunrakennukseen tarvittavaa typpiravintoa tai tehostaen maan kolloidien adsorptiokykyä estänyt etenkin orgaanisen fosforin liukenemista ellei se ole suorastaan koaguloinut kolloidisia orgaanista fosforia sisältäviä hiukkasia. Myöhemmässä analysoinnissa sen vaikutus ei enää tunnu mutasuoturpeessa, koska mikrobit ovat todennäköisesti käyttäneet sen typpiravinnokseen, mutta savimaassa sen sijaan selvästi myös neljännessä koejäsenessä. Savimaan »vanha» humus on ollut mikrobeille huonoa energian

Taulukko 30. Hiili- ja typpiravinnon vaikutus veteenliukenevan fosforin mobilisoitumiseen.

Table 30. Influence of carbon and nitrogen nutrients on the mobilization of water soluble phosphorus.

Käsittely *Treatment*	pH *)	Epäorg. *Inorg.*	Org.		pH *)	Epäorg. *Inorg.*	Org.	
		P_2O_5				P_2O_5		
		mg/kg	mg/kg	%		mg/kg	mg/kg	%
	3. Jäykkä savi *Heavy clay*				9. Mutasuoturve *Swamp peat*			
½ t:n uutto — *Extraction during half an hour*	5.80	2.15	2.00	48	4.80	2.69	3.43	56
1 kk:ssa mobilisoitunut — *Mobilized during 1 month:*								
1. Ei lisäystä — *No treatment*	7.80	0.95	0.85	47	5.55	18.60	16.21	47
2. 1 % glukoosia — *Glucose 1 %*	6.30	2.85	5.07	64	5.00	21.00	21.61	51
3. 0.2 % NH_4NO_3	7.90	0.81	0.65	45	5.65	10.92	4.06	27
4. 2 + 3	8.10	1.74	2.28	57	5.30	24.24	18.01	43
5. 1 % toluolia — *Toluol 1 %*	5.10	2.17	1.78	45	4.82	2.45	8.08	77
4 kk:ssa mobilisoitunut — *Mobilized during 4 months:*								
1. Ei lisäystä — *No treatment*	6.20	1.19	0.71	37	5.62	20.58	20.82	50
2. 1 % glukoosia — *Glucose 1 %*	6.15	8.28	4.92	37	5.55	31.80	24.60	44
3. 0.2 % NH_4NO_3	5.70	0.92	0.54	37	5.62	23.94	27.14	53
4. 2 + 3	6.16	0.37	1.48	80	5.62	27.90	26.22	48
5. 1 % toluolia — *Toluol 1 %*	6.05	1.67	3.18	66	5.00	2.52	24.76	90

lähdettä, jonka vuoksi glukoosin lisääminen on huomattavasti parantanut fosforin liukenemista. Turpeen orgaaninen aines taas on tarjonnut mikrobeille verraten sopivaa hiiliravintoa, joten glukoosin vaikutus on siinä pienempi; näyttää siltä, että käyttökelpoinen typpiravinto on turpeessa tarpeellista.

Koeolosuhteet poikkesivat sekä tässä että edellisessä sarjassa siinä määrin maassa vallitsevista, ettei näiden tulosten perusteella voida tehdä käytännöllisiä johtopäätöksiä maan orgaanisen fosforin muuttumisesta liukenevaksi. On todennäköistä, että kivennäismaissa, joiden orgaaninen aines on verraten pitkälle humifioitunutta, mikrobit pystyvät vain hitaasti liuottamaan orgaanista fosforia tai mineraloimaan sitä. Sopivan energianlähteen puute voi olla eräänä syynä tähän. Turvemaissa taas energiatilanne on usein suotuisampi, joten mikrobeilla on paremmat toimintamahdollisuudet. Mutta vain erittäin hyvänlaatuisilla turvemailla orgaanisen fosforin mobilisoituminen lienee niin tehokasta, että sillä voi olla merkitystä kasvien ravitsemuksen kannalta.

---

*) pH mitattu 1 kk:n sarjassa suodatetusta uutteesta, 4 kk:n sarjassa lietteestä — *pH in the first series from the clear extract, in the second from suspension.*

d. *Vesiuutteen orgaaninen fosfori mikrobien toiminnan kohteena.*

Edellä todettiin, että maan veteenliukeneva orgaaninen fosforifraktio on yleensä kokoonpanoltaan yhdistyksiä, jotka hydrolysoituvat verraten heikosti hapetuksella, kuumennuksella ja happokäsittelyllä. Tämän ei kuitenkaan tarvitse merkitä, että se olisi kasvien ja mikrobien kannalta käyttökelvotonta. Päinvastoin on varsin mahdollista, että se kelpaa mikrobien ravinnoksi joko sellaisenaan tai niiden spesifisten entsyymien mineraloimana ja on ainakin välillisesti myös kasvien otettavissa.

Kysymystä yritettiin selvittää kokeellisesti antamalla mikrobien kehittyä maan vesiuutteessa ja määrittämällä uutteen fosforin muutokset sopivien aikojen kuluttua. Kokeen järjestely oli seuraavanlainen:

200 ml tavalliseen tapaan valmistettua, kirkasta maan vesiuutetta (1 t. huiskutus, uuttosuhde 1 : 5 kivennäis- ja 1 : 10 turvemaissa), mitattiin 200 ml:n erlenmeyerpulloihin, siirrostettiin silmukallisella multasuspensiota ja suljettiin vanutulpalla. Haudottiin lämpökaapissa + 27° C:ssa. Puolen, yhden ja kahden kuukauden kuluttua analysoitiin kaksi pulloa kunkin maalajin uutetta. Uute suodatettiin kvantitatiivisen paperin läpi 250 ml:n mittapulloon ja suodattimelle jäänyt mikrobimassa pestiin tislatulla vedellä. Suodos oli yleensä kirkasta, joten mikrobien eroittaminen tällä tavalla tapahtui tyydyttävästi. Suodatinpaperi mikrobeineen poltettiin tuhkaksi ja määritettiin sen fosfori. Suodoksen epäorgaaninen ja orgaaninen fosfori määritettiin tavalliseen tapaan.

Kerrannaiset antoivat yleensä hyvin yhtäpitävät tulokset, jonka vuoksi taulukossa 31 esitetään ainoastaan keskiarvot.

Koska eri kerroilla analysoitujen, suodatettujen uutteiden ja vastaavien mikrobifosforin arvojen summa on verraten tarkasti sama kuin alkuperäinen uutteen fosforin määrä, voidaan tuloksia pitää melko luotettavina. On tietysti olemassa mahdollisuus, että osa uutteen epäorgaanisesta tai orgaanisesta fosforista olisi pidättynyt mikrobien pintaan tai toisaalta osa mikrobeista joutunut suodokseen lisäämään sen orgaanisen fosforin määrää, mutta nämä virheet eivät voi olla kovin suuria: muodostunutta mikrobikasvustoa oli siksi runsaasti, että se saattoi hyvin sisältää analyysitulosten ilmoittaman fosforin määrän, ja suodokset olivat yleensä siksi kirkkaat, ettei niissä voinut olla sanottavasti mikrobimassaa. Nämä virhemahdollisuudet kumoavat sitä paitsi toistensa vaikutukset, joten lopullisia tuloksia voi pitää ainakin parin prosentin tarkkuudella luotettavina.

Kaikkien maalajien veteenliukeneva orgaaninen fosfori on kelvannut mikrobien ravinnoksi. Pieneliöstöön sitoutuneen fosforin määrä on lisääntynyt miltei kaikissa tapauksissa jatkuvasti orgaanisen fosforin osuuden vähentyessä jopa 2 %:ksi kevyen saven ja 5 %:ksi hiekkamullan uutteen fosforista. Muissakin uutteissa orgaanisen fosforin määrä on alentunut 1/5—1/8 osaksi alkuperäisestä. Osa orgaanisesta fosforista muuttui muissa paitsi rahkaturpeen uutteissa kahden ensimmäisen viikon aikana epä-

Taulukko 31. Vesiuutteen orgaaninen fosfori mikrobien toiminnan kohteena.

Table 31. The organic ohosphorus in water extract as subject of the activity of microbes.

Maanäyte *Soil sample*	Aika vrk. *Time days*	pH	Epäorg. *Inorg.* P_2O_5		Org. P_2O_5		Mikrobien *Microbe* P_2O_5		Yht. *Total* P_2O_5
			mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%	mg/l
1. Hiekka — *Sand*	0	6.78	0.17	26	0.49	74	—	—	0.66
	14	7.79	0.29	44	0.10	15	0.27	41	0.66
	30	7.39	0.04	6	0.10	15	0.52	79	0.66
	60	7.77	0.02	3	0.09	13	0.59	84	0.70
3. Jäykkäsavi — *Heavy clay*	0	5.80	0.26	25	0.76	75	—		1.02
	14	7.56	0.30	29	0.22	21	0.52	50	1.04
	30	7.35	0.05	5	0.27	27	0.69	68	1.01
	60	6.24	0.07	7	0.18	17	0.78	76	1.03
5. Kevytsavi — *Light clay*	0	8.31	4.75	56	3.77	44	—	—	8.52
	14	7.80	6.92	78	1.37	15	0.61	7	8.90
	30	7.46	6.75	79	1.00	11	0.82	10	8.57
	60	8.10	7.55	87	0.19	2	0.96	11	8.70
8. Hiekkamulta — *Sandy mull*	0	6.00	0.43	35	0.79	65	—	—	1.22
	14	7.64	0.52	43	0.13	11	0.55	46	1.20
	30	7.20	0.09	7	0.33	26	0.84	67	1.26
	60	6.20	0.44	34	0.06	5	0.78	61	1.28
10. Mutasuoturve — *Swamp peat*	0	6.98	1.52	15	8.78	85	—	—	10.30
	14	7.58	3.87	37	4.54	43	2.04	20	10.45
	30	7.00	4.84	46	1.67	16	4.00	38	10.51
	60	8.44	5.84	56	1.67	16	3.01	28	10.52
11. Rahkaturve — *Bog peat*	0	5.30	0.08	15	0.47	85	—	—	0.55
	14	7.68	0.02	4	0.13	24	0.39	72	0.54
	30	7.45	0.04	7	0.11	20	0.40	73	0.55
	60	8.54	0.06	11	0.06	11	0.44	78	0.56

orgaaniseksi, mutta myöhemmin mikrobit käyttivät suuren osan mineraloituneesta hiekan, jäykän saven ja hiekkamullan fosforista. Mineraloituminen jatkui sen sijaan tasaisesti kevyen saven ja mutasuoturpeen uutteissa, joissa epäorgaanisen fosforin osuus kasvoi 2 kk:ssa 56 %:sta 87 %:ksi ja 15 %:sta 56 %:ksi. Etenkin jälkimmäinen tapaus on erittäin kiinnostava: merkitseehän se kasveille suoranaisesti käyttökelpoisen fosforin lisääntymistä 1.52 mg/l:sta 5.84 mg/l:ksi eli 15 mg:sta 58 mg:ksi laskettuna kiloa kohden. Myös kevyessä savessa on kysymys melko suurista fosforin määristä: epäorgaaninen fosfori lisääntyy 2 kk:ssa 2.80 mg/l:lla eli 14 mg:lla maakiloa kohden. Muitten maanäytteiden kohdalla liikutaan paljon pienemmissä väkevyyksissä, mutta kokeen alkuvaiheessa todettu orgaanisen fosforin mineraloituminen voi niissäkin olla huomion arvoinen.

Tämän kokeen tulokset eivät tietenkään ole sellaisenaan sovellettavissa viljelysmaahan. Maanesteessä ja maahiukkasten pinnoilla, mikro-

bien toiminta-alueella, vallitseva erilainen hapetus-pelkistyspotentiaali, reaktio ja kosteussuhteet sekä se seikka, etteivät mikrobien aineenvaihdon haitalliset tuotteet pääse siellä häiritsemään siinä määrin kuin nesteviljelmissä, voivat johtaa hyvinkin erilaiseen lopputulokseen. Myös mikrobien ulottuvilla olevan käyttökelpoisen hiiliravinnon ja orgaanisen fosforin suhde vaikuttaa oleellisesti prosessien suuntaan. Mutta näiden tulosten perusteella voidaan ainakin todeta, että *maan veteenliukeneva orgaaninen fosfori kelpaa mikrobien ravinnoksi ja voi sopivissa olosuhteissa mineraloitua.*

Mineraloituminen on voinut osittain tapahtua mikrobien aineenvaihdon tuotteiden vaikutuksesta, vaikka todennäköisempää on, että mikrobit ovat käyttäneet orgaanisten fosforiyhdistysten typpeä tai hiiltä ravinnokseen, jolloin fosforihappo on vapautunut. Myös on mahdollista, että etenkin myöhemmissä vaiheissa mineraloituminen on syntyneen mikrobifosforin hydrolysoitumista. Jos uutteissa olisi huomattavasti kolloideihin pidättynyttä ja sen vuoksi orgaaniseksi määritettyä epäorgaanista fosforia, voisi ehkä ajatella, että mikrobien vaikutus uutteiden reaktioon heikentäisi fosfaattien adsorptiota ja ne tulisivat määritetyiksi epäorgaanisena.

Energian ja typen saannin vaikutusta vesiuutteen orgaanisen fosforin mineraloitumiseen tutkittiin koesarjalla, jossa yksi koejäsen sai 0.1 % NH_4NO_3:a ja toinen 1 % glukoosia. Kokeen järjestely oli samanlainen kuin edellisen, tutkimuksen kohteina jäykän ja kevyen saven, hiekkamullan ja molempien mutasuoturpeitten vesiuutteet. Kerrannaisia ei ollut, mutta eri maalajeista saadut tulokset ovat siinä määrin samansuuntaiset, että koe antaa verraten selvän käsityksen ilmiöistä. Tulokset ovat taulukossa 32.

Glukoosia saaneissa koejäsenissä ilmeni aluksi kohtalaisen voimakasta kaasun muodostusta, mikrobikasvusto oli runsaampaa kuin muissa ja homeet muodostivat pian paksun keton nesteen pintaan. Luonteenomainen haju osoitti, että voihappoa kehittyi glukoosin hajoituksen välituloksena. Huomio kiintyi jo kokeen alkuvaiheessa siihen, että kevyen saven ja mutasuoturpeen (näyte 10) glukoosia saaneet koejäsenet olivat väriltään vaaleampia kuin muut, jäykän saven ja toisen mutasuoturpeen (näyte 9) vastaava koejäsen taas kokeen lopulla paljon tummempia. Edellinen ilmiö johtui luultavasti kehittyneen hapon vaikutuksesta uutteen humusaineisiin — sekä kevyen saven että mutasuoturve 10:n uutteessa oli melko runsaasti humusta, edellinen oli punaisenruskeata, jälkimmäinen tummanruskeata — päinvastainen ilmiö taas mikrobien muodostamista tummista yhdistyksistä. Typen lisäys ei vaikuttanut sanottavasti mikrobikasvuston laatuun tai määrään.

Eräitten glukoosia saaneiden koejäsenten uutetta oli mahdoton saada kirkkaaksi suodattamalla tavalliseen tapaan tai sentrifugoimalla. Koska ei voitu käyttää elektrolyyttejä koaguloimaan mikrobimassaa — vieraat aineet olisivat häirinneet fosforin määritystä ja ehkä aiheuttaneet muutok-

Taulukko 32. Hiili- ja typpiravinnon vaikutus maauutteen fosforiyhdistysten muutoksiin.

Table 32. Influence of carbon and nitrogen nutrients on the changes of the phosphorus compounds in soil extract.

Näyte ja käsittely *Sample and treatment*	Aika vrk. *Time days*	pH	Epäorg. *Inorg.* P₂O₅ mg/l	%	Org. mg/l	%	Mikrobien *Microbe* mg/l	%	Yht. *Total* mg/l
3. Jäykkäsavi — *Heavy clay*	0	5.90	0.25	23	0.82	77	—	—	1.07
0	30	7.71	0.52	45	0.22	19	0.42	36	1.16
N		7.18	0.32	30	0.42	40	0.32	30	1.06
C		3.72	0	0	—	—	—	—	—
0	90	5.98	0.07	7	0.40	37	0.60	56	1.07
N		5.60	0.44	41	0.20	19	0.43	40	1.07
C		6.42	0.02	2	—	—	—	—	—
5. Kevytsavi — *Light clay*	0	7.87	3.30	51	3.32	49	—	—	6.52
0	30	8.19	5.06	78	1.04	16	0.42	6	6.52
N		7.50	5.02	77	1.18	18	0.34	5	6.54
C		3.50	0	0	—	—	—	—	—
0	90	5.50	4.60	71	0.82	12	1.10	17	6.52
N		5.23	5.25	81	0.11	1	1.15	18	6.51
C		4.48	0.30	4	—	—	—	—	—
8. Hiekkamulta — *Sandy mull*	0	6.08	0.46	31	1.03	69	—	—	1.49
0	30	7.78	0.68	46	0.41	27	0.40	27	1.49
N		6.80	0.70	48	0.24	17	0.50	35	1.44
C		2.80	0	0	0.58	38	0.93	62	1.51
0	90	5.80	0.30	20	0.19	13	1.00	67	1.49
N		5.08	0.43	30	0.37	26	0.64	44	1.44
C		5.10	0	0	—	—	—	—	—
9. Mutasuoturve — *Swamp peat* ..	0	4.75	0.18	14	1.14	86	—	—	1.32
0	30	6.70	0.03	2	1.04	79	0.25	19	1.32
N		7.00	0.07	5	1.03	78	0.22	17	1.32
C		3.75	0	0	0.81	61	0.52	39	1.33
0	90	5.50	0.33	26	0.27	21	0.68	53	1.28
N		5.50	0.58	45	0.37	28	0.35	27	1.30
C		3.50	0	0	0.40	30	0.95	70	1.35
10. Mutasuoturve — *Swamp peat* ..	0	6.78	1.29	20	5.15	80	—	—	6.45
0	30	7.78	3.10	48	2.25	35	1.09	17	6.44
N		7.79	3.66	57	1.81	28	0.98	15	6.45
C		2.85	0	0	2.89	45	3.56	55	6.45
0	90	6.74	2.26	35	2.43	37	1.84	28	6.53
N		6.42	2.95	46	1.49	23	2.00	31	6.44
C		3.70	0.19	3	1.52	23	4.81	74	6.52

sia fosforin fraktioissa — oli tyydyttävä määrittämään vain uutteen epäorgaanisen fosforin arvot. Kompensaatiota käyttäen voitiin suorittaa mittaukset näistä sameistakin liuoksista kyllin luotettavasti.

Hiiliravinnon vaikutus fosforin esiintymismuotoihin on selvä: epäorgaaninen fosfori sitoutuu nopeasti mikrobiainekseen ja samoin luultavasti myös suuri osa orgaanisesta muissakin kuin mutasuoturpeitten uutteissa. Kolmen kuukaudenkaan kuluttua ei ole vielä havaittavissa sanottavasti mineraloitumista. Typellä sen sijaan näyttää olevan vastakkainen vaikutus, joka ilmenee selvästi etenkin kokeen loppuvaiheessa. Kivennäis-

maiden kontrolleissa on silloin, kuten edellisessäkin kokeessa, epäorgaanisen fosforin osuus alentunut aluksi tapahtuneen mineraloitumisen jälkeen, mutta typpeä saaneissa uutteissa aleneminen on ollut huomattavasti vähäisempää, onpa mineraloituminen voinut jatkuakin. Typen vaikutus on selvä myös turvemaitten uutteissa. Todennäköisesti typpi edistää mikrobien toimintaa ja hiiliyhdistysten palamista, jolloin orgaanisessa muodossa olevan fosforin täytyy vähentyä.

Molemmissa edellä esitetyissä koesarjoissa mikrobikasvusto oli verraten epämääräinen multasuspension ja laboratorioilman pieneliöiden muodostama assosiaatio. Tällaisena se oli mahdollisimman lähellä maan luontaista mikroflooraa. Joskaan ei ole todennäköistä, että maamikrobien joukossa olisi joitain orgaanisten fosforiyhdistysten spesifisiä hajoittajia, on kuitenkin mielenkiintoista tutkia jonkin verran eri mikro-organismien vaikutusta maan vesiuutteen orgaanisen fosforin muutoksiin. Tätä varten järjestettiin koesarja, jossa steriloidut (20 min. 120° C:ssa), 100 ml:n erät näyte 9:n vesiuutetta siirrostettiin 0.5 ml:lla seuraavien mikrobien puhdasviljelmien suspensioita: *Actinomyces violaceus-ruber*, *Act. fusca*, *Aerobacter aerogenes*, *Bacillus mycoides*, *Rhizopus nigricans* ja *Trichoderma köningi*, joista ensiksi ja viimeksi mainittu sekä *Bac. mycoides* oli eristetty lavamullasta, muut oli saatu Helsingin Yliopiston Mikrobiologisen laitoksen kokoelmista. Näiden lisäksi siirrostettiin yksi koejäsen 1 ml:lla multasuspensiota. Kun on kysymyksessä näin erilaiset mikrobit, on vaikeata järjestää siirrostukset suhteellisesti yhtä voimakkaiksi. Sen vuoksi ei voida pitää tuloksia täysin vertailukelpoisina, mutta jonkinlaisen kuvan eri mikrobityyppien toiminnasta orgaanisen fosforin hajoittajana ne kuitenkin antanevat.

Viljelmiä, jotka olivat 150 ml:n erlenmeyerpulloissa, pidettiin +27° C:ssa ja kaksi kutakin analysoitiin edellä esitettyyn tapaan 14, 30 ja 60 vrk:n kuluttua, samoin sterilit kontrollit. Rinnakkaisviljelmien antamat fosforinarvot olivat yleensä melkein samat. Tulosten keskiarvot esitetään taulukossa 33.

Kaikki mikrobit ovat käyttäneet maauutteen orgaanista fosforia solujensa rakentamiseen. Uutteen epäorgaanisen fosforin arvot vaihtelevat hämmästyttävän vähän, mikä osoittaa joko sitä, että mikrobit mineraloivat ja syntetisoivat solunainestaan suunnilleen yhtä nopeasti tai että ne ottavat fosforiravintonsa mieluummin uutteen orgaanisista yhdistyksistä. Ainoastaan *Trichoderma*- ja sekakasvusto aiheuttivat huomattavaa epäorgaanisen fosforin vähentymistä kokeen alkupuolella. Sekakasvusto näyttää käyttäneen parhaiten uutteen orgaanista fosforia, mutta sen mineraloimisteho on ollut pienempi kuin useimpien puhdasviljelmien. Tähän lienee syynä se, että sekakasvusto on kyennyt käyttämään uutteen hiiliyhdistyksiä perusteellisemmin kuin puhdasviljelmät, jonka takia sen kasvusto on säilynyt kauemmin elinvoimaisena ja runsaampana. Puhdas-

Taulukko 33. Maauutteen orgaaninen fosfori eri mikrobien ravintona.
Table 33. Organic phosphorus in water extracts as nutrient of various microbes.

Mikrobi *Microbe*	Aika vrk. *Time days*	pH	Epäorg. *Inorg.* P_2O_5 mg/l	%	Org. P_2O_5 mg/l	%	Mikrobien *Microbe* P_2O_5 mg/l	%	Yht. *Total* P_2O_5 mg/l
Sterili — *Sterile*	—	5.00	0.79	29	1.96	71	—	—	2.75
Actinomyces violaceus ruber	14	7.14	0.65	24	1.36	49	0.74	27	2.75
	30	7.69	0.57	21	0.87	32	1.30	47	2.74
	60	8.02	0.81	29	1.24	45	0.71	26	2.76
Actinomyces fusca	14	7.65	1.32	49	0.93	34	0.46	17	2.71
	30	7.55	0.74	27	0.85	31	1.16	42	2.75
	60	—	1.16	43	0.66	24	0.90	33	2.72
Bacillus mycoides	14	7.08	0.79	29	1.42	48	0.52	23	2.73
	30	8.45	0.93	35	—	—	—	—	2.68
	60	8.12	1.20	44	—	—	—	—	2.75
Aerobacter aerogenes	14	7.92	0.86	31	—	—	—	—	2.75
	30	7.78	0.81	29	—	—	—	—	2.75
	60	—	1.13	41	—	—	—	—	2.73
Rhizopus nigricans	14	7.97	0.78	28	1.35	23	0.62	23	2.75
	30	7.64	0.84	31	1.27	23	0.64	23	2.75
	60	—	0.81	29	1.27	46	0.68	25	2.76
Trichoderma köningi	14	6.91	0.45	17	0.93	34	1.33	49	2.71
	30	7.10	0.76	28	0.98	36	0.96	36	2.70
	60	8.43	1.25	46	0.80	30	0.65	24	2.70
Sekakasvusto — *Mixed soil flora*	14	7.02	0.17	7	0.71	26	1.80	67	2.68
	30	7.16	0.28	10	0.57	21	1.92	69	2.77
	60	8.42	1.00	36	0.48	17	1.28	47	2.76

viljelmistä *Trichoderma* ja *Actinomyces fusca* ovat käyttäneet orgaanista fosforia tehokkaimmin ravinnokseen ja lisäksi mineraloineet sitä melkoisesti. Molemmat bakteerit näyttävät myös mineraloineen kohtalaisesti orgaanista fosforia. Valitettavasti bakteeriviljelmien suodoksia ei saatu aivan kirkkaiksi, joten niiden mikrobien fosforin ja orgaanisen fosforin määrien keskinäinen suhde on epävarma. Kasvusto oli siksi voimakasta, että ainakin parikymmentä prosenttia uutteen fosforista saattoi olla mikrobimassassa. *Bacillus mycoides*-viljelmän ensimmäisestä analysoinnista saatu tulos, joka lienee luotettava, koska suodos oli silloin tyydyttävän kirkas, osoittaakin mikrobien fosforin olevan tätä suuruusluokkaa. *Act. violaceus ruber*in ja etenkin *Rhizopus nigricans*in kohdalla näyttää siltä, etteivät ne ole sanottavasti koskeneet epäorgaaniseen fraktioon, vaan rakentaneet solunsa orgaanisista fosforiyhdistyksistä.

e. *Maan veteenliukeneva orgaaninen fosfori kasvien ravintona.*

Maan vesiuutteen orgaaninen fosfori osoittautui edellä esitetyissä kokeissa varsin käyttökelpoiseksi mikrobien fosforiravinnoksi. Koska sitä mineraloitui useissa tapauksissa melkoisesti, on todettava, että sillä voi olla merkitystä myös kasvien fosforin saannin kannalta. Mutta on mah-

dollista, että maan veteenliukeneva orgaaninen fosfori kelpaa sellaisenaankin kasveille. Onhan steriliviljelmin osoitettu, että kasvit kykenevät ilman mikrobien apua ottamaan fosforinsa erilaisista liukenevista orgaanisista yhdistyksistä, kuten fytiinistä, lesitiinistä, sokerifosfaateista ja nukleiinihapoista (SCHULOW 1913, WEISSFLOG ja MENGDEHL 1933, TANAKA 1931). Todennäköisesti fosfori siirtyy tällöinkin juureen ortofosforihapon ioneina, sillä kasveilla on juurien päästä irtoavissa soluissa eksoentsyymisysteeminsä, jonka avulla ne kykenevät pilkkomaan myös orgaanisia fosforiyhdistyksiä (ROGERS 1942, ROGERS ym. 1942). Toistaiseksi ei kylläkään ole selvitetty, missä määrin tällä kasvien omien entsyymien toiminnalla on merkitystä maassa. Luultavasti kasvit eivät pysty sanottavasti irroittamaan itselleen fosforiravintoa maan liukenemattomasta aineksesta, mutta voisi otaksua, että ne kykenevät ottamaan tällä tavoin osan maanesteen orgaanisesta fosforista.

PIERRE ja PARKER (1927), jotka tutkivat maan vesiuutteen ja maanesteen orgaanisen fosforin käyttökelpoisuutta, tulivat kuitenkin täysin kielteiseen tulokseen. Kun maissi-, soija- ja härkäpapuyksilöitä, jotka olivat kasvaneet juuri välttämättömän määrän fosforia sisältäneessä ravintoliuoksessa, siirrettiin maauutteeseen 24 tunniksi, ne eivät ottaneet ollenkaan uutteen orgaanista fosforia, mutta käyttivät sen sijaan epäorgaanisen useissa tapauksissa miltei täydellisesti. Saman tuloksen antoi 41 vrk. kestänyt koe maissilla. Fosforin saanti oli tällöin järjestetty sijoittamalla viljelysastian ravintoliuokseen 100 g maata kollodiumpussissa.

Ainoastaan steriliviljelmin voidaan selvittää, kykenevätkö kasvit käyttämään maan veteenliukenevaa orgaanista fosforia sellaisenaan ravinnokseen. Koska tällaisten kokeitten järjestämiseen ei ollut tilaisuutta, oli tyydyttävä valaisemaan kysymystä vain epästerilein viljelmin. Kauralla, ohralla ja herneellä suoritetut esikokeet antoivat kuitenkin sellaiset tulokset, ettei katsottu olevan syytä ryhtyä laajempiin ja monia teknillisiä vaikeuksia tuottaviin tutkimuksiin, etenkin kun kysymyksen ratkaisulle oleelliset sterilit olosuhteet puuttuivat.

Näissä esikokeissa kasvatettiin kostealla imupaperilla idätettyjä taimia ½—1 kk. tavalliseen tapaan valmistetussa maan vesiuutteessa, joka analysoitiin kokeen alussa ja lopussa. Koeastioina oli 100 ml:n lasiputket tai erilaiset erlenmeyer-pullot. Taimet kiinnitettiin vanuun kiedottuina sopiviin paraffinoituihin korkkeihin, jotka sijoitettiin astioiden suulle, niin että juuret ulottuivat uutteeseen. Kasvit kehittyivät yleensä tyydyttävästi, niin kauan kuin siemenen ravintovarastot riittivät, mutta kolmannen viikon lopulla rupesivat kitumaan. Kokeen lopussa otettiin talteen uute ja tislattu vesi, jolla koeastian seinämät kumipäisellä lasisauvalla hangaten huolellisesti huuhdottiin, sekä juuriston huuhteluvesi, täytettiin mittapullossa määrätilavuuteen ja määritettiin kokonais- ja epäorgaaninen fosfori. Epäorgaanista fosforia mitattaessa käytettiin kompensaatiota, joten mikrobien aiheuttama uutteen sameus ei häirinnyt. Uute muuttui kokeen aikana yleensä huomattavasti happamemmaksi. Sen sijaan pH kohosi kasvittomissa vertailuastioissa.

Erään koesarjan tulokset esitetään taulukossa 34. Koekasveina olivat Sinikka-herne ja Tammi-kaura, koeastioina 100 ml:n lasiputket, maauutteet jäykästä savesta (näyte 3) ja mutasuoturpeesta (näyte 9) uuttosuhteena 1 : 10 valmistetut ja kasvuaika 3 viikkoa. Tulokset ovat tyypilliset: kasvit ja mikrobit ovat käyttäneet epäorgaanisen fosforin useimmissa tapauksissa täydellisesti, kun taas orgaanista fosforia — joko uutteen alkuperäisinä yhdistyksinä tai mikrobiaineksena — on kivennäismaassa yhtä paljon kuin alussa, mutta mutasuoturpeessa noin 20 % vähemmän. Todennäköisesti tämä kasvien käyttämä orgaaninen fosfori on ensin mineraloitunut mikrobien vaikutuksesta myös niissä kauraviljelmissä, joissa on jälellä orgaanista fosforia vähemmän kuin vertailu-uutteessa. Kasvien suoranainen orgaanisen fosforin käyttö on joka tapauksessa aivan mitätöntä.

Taulukko 34. Maan vesiuutteen orgaaninen fosfori kasvien ravintona.
Table 34. The water soluble organic phosphorus as plant nutrient.

	Yhteensä *Total*	Epäorg. *Inorg.*	Org.	Yhteensä *Total*	Epäorg. *Inorg.*	Org.
	P_2O_5 mg/l			P_2O_5 mg/l		
	3. Jäykkä savi *Heavy clay*			9. Mutasuoturve *Swamp peat*		
Alkup. uute — *Orig. extract*	0.94	0.24	0.70	2.89	0.35	2.54
Kasvitta — *Without plant* a	0.92	0.20	0.72	2.79	0.62	2.17
b	0.87	0.09	0.78	2.72	0.11	2.61
Herne — *Pea* .... a	0.95	0.04	0.91	2.23	0.08	2.15
b	0.80	0.04	0.76	2.16	0.08	2.06
c	0.65	0.02	0.63	2.20	0.05	2.15
d	0.71	0.01	0.70	2.21	0.05	2.16
Kaura — *Oat* .... a	0.74	0.03	0.71	2.10	0.14	1.96
b	0.73	0.04	0.69	1.95	0.14	1.81
c	0.62	0.03	0.59	1.95	0.04	1.91
d	0.73	0.02	0.71	2.64	0.05	2.61

Eräissä suuremmassa mittakaavassa suoritetuissa kokeissa määritettiin myös mikrobien sisältämä fosfori. Olisi odottanut, että kasvien juurien erittämät orgaaniset yhdistykset olisivat edistäneet mikrobien toimintaa, mutta mikrobimassaa ei ollut muodostunut enempää kuin kasvittomissa koejäsenissä.

Tällaiset kokeet, joissa analysoidaan vain kasvualustan fosforin muutokset, eivät riitä todistamaan, että fosforin väheneminen johtuu kasvien ravinnonotosta. Jonkin verran fosforia voi pidättyä juuriston pintaan, jonkin verran koeastian reunoihin niin lujasti, ettei se ole irtaantunut huuhteluveteen. Mutta koska näissäkään kokeissa fosforin väheneminen

ei ollut suurempi, kuin mitä epäorgaanisen ja mikrobien vaikutuksesta epäorgaaniseksi muuttuvan fosforin määrä edellyttää, *on todennäköistä, etteivät kasvit pysty yleensä käyttämään ravinnokseen maan veteenliukenevaa orgaanista fosforia sellaisenaan.*

Voidaan tietysti väittää, että tällaisissa nesteviljelmissä kasvi joutuu kehittymään epänormaaleissa olosuhteissa, joissa sen ravinnonotto on poikkeuksellisen heikkoa. Mahdollista on, että kasvit kykenisivät luonnollisessa ympäristössään käyttämään paremmin hyväkseen myös orgaanisia yhdistyksiä, mutta toisaalta niillä on sielläkin kilpailijoinaan pieneliöstö, joka pitänee huolta siitä, ettei hajoituskelpoinen aines voi säilyä kauan maassa. Kysymys on kuitenkin toistaiseksi ratkaisematta.

8. Eräät lannoituksen tarpeen määrittämisessä käytetyt uuttonesteet maan orgaanisen fosforin liuottajina.

Koska huomattava osa maan veteenliukenevasta fosforista voi olla orgaanista, on syytä selvittää, missä määrin orgaanista fosforia liukenee muihin heikkoihin uuttonesteisiin. Tämä on sitäkin aiheellisempaa, kun monissa lannoituksen tarpeen määritysmenetelmissä ei ollenkaan kiinnitetä huomiota mahdolliseen orgaanisen fosforin liukenemiseen vaan määritetään vain uutteen kokonaisfosfori (König ja Hasenbäumer 1924, Lemmermann ja Fresenius 1927) tai uutetta käsitellään ennen fosforin mittausta hapoilla ja hapettimilla, jolloin ainakin osa orgaanisesta fosforista, jota uutteessa voi olla, mineraloituu (de 'Sigmond 1907, Nemec ym. 1930). Näin saadun arvon katsotaan ilmoittavan kasveille käyttökelpoisen fosforin määrää ja useissa tapauksissa voidaan siten joutua väärään tulokseen, koska liuennut orgaaninen fosfori ei liene epäorgaanisen veroista fosforiravintoa.

Lukuisista lannoituksen tarpeen määrittämiseen käytetyistä uuttonesteistä rajoitutaan seuraavassa selvittämään vain tavallisimpien, laimeiden kivennäishappojen, sitruunahapon ja Egnérin laktaattipuskurin, orgaanisen fosforin liuotuskykyä.

a. *Laimea kivennäishappo.*

Laimeita, 0.2—0.01-normaalisia kivennäishappoja on käytetty uuttonesteinä kahden tyyppisissä menetelmissä: on joko pyritty tiettyyn uutteen loppuhappamuuteen (de 'Sigmond 1907, Bobko 1932, Bondorff ja Steenbjerg 1932, Tuorila ja Teräsvuori 1933) tai on pidetty uuttosuhde ja uuttonesteen väkevyys muuttumattomina (Bray 1929, Truog 1930). Sekä suolahappoa, typpihappoa että rikkihappoa on käytetty

uuttonesteenä. Niiden oletetaan yleensä liuottavan yhtä tehokkaasti epäorgaanista fosforia (BEHRENS 1935, s. 92) ja todennäköisesti suunnilleen samoin myös orgaanista fosforia. PEARSONin (1940, s. 199) tutkimuksissa olivat 0.1-n HCl:n ja H_2SO_4:n liuottamat orgaanisen fosforin määrät samaa suuruusluokkaa, suolahapon arvot tosin useissa tapauksissa jonkin verran suuremmat.

Tässä yhteydessä pidettiin riittävänä rajoittua selvittämään ainoastaan yhden mineraalihapon orgaanisen fosforin uuttokykyä. Mittausteknillisistä syistä valittiin rikkihappo, jota käytettiin 0.01-normaalisena.

Aluksi määritettiin koemaista 3 tunnissa uuttosuhteessa 1 : 25 liukeneva fosfori samaan tapaan kuin vesiuutteista. Ennen happouutteiden kuiviin haihduttamista lisättiin $NaNO_3$:a hapon määrää vastaavasti. Tulokset ovat taulukossa 35.

Taulukko 35. 0.01-normaaliseen rikkihappoon liukeneva fosfori. Uuttosuhde 1 : 25, uuttoaika 3 t.

Table 35. Phosphorus soluble in 0.01 n H_2SO_4. Ratio of extraction 1 : 25, time 3 hours.

Maanäyte *Soil sample*	Uutteen pH *of extract*	Kok. *Total*	Epäorg. *Inorg.*	Org.	Org. P_2O_5 % uuttuneesta *of extracted*	Org. P_2O_5 % kok. org. *of tot. org.* P_2O_5
		P_2O_5 mg/kg				
1. Hiekka — *Sand*	2.50	84	75	9	11	4.5
2. Hieta — *Silt*	2.55	50	43	7	14	1.2
3. Jäykkä savi — *Heavy clay*	2.70	60	52	8	13	0.7
4. Hietasavi — *Silt clay*	2.60	22	18	4	18	0.6
5. Kevytsavi — *Light clay*	2.65	216	210	6	3	0.6
6. Urpasavi — *Muddy clay*	2.60	13	9	4	31	0.5
7. Lieju — *Mud*	2.75	10	7	3	30	0.3
8. Hiekkamulta — *Sandy mull*	2.95	54	43	11	20	0.6
9. Mutasuoturve — *Swamp peat*	3.04	37	9	28	76	1.5
10. —»—	3.55	8	2	6	75	1.5
11. Rahkaturve — *Bog peat*	3.45	9	2	7	78	0.2
12. —»—	3.40	11	3	8	73	0.4

Kuten saattoi odottaakin, happo uutti yleensä huomattavasti enemmän epäorgaanista kuin orgaanista fosforia. Poikkeuksena ovat turvemaat, joista liuenneesta fosforista 3/4 on orgaanista. Näytteiden 10, 11 ja 12 kohdalla lienee tähän syynä se, että maa on voimakkaasti puskuroiden vähentänyt uuttonesteen happamuutta ja liukenemisprosessi on lähempänä pelkkään veteen kuin happoon liukenemista. Myös uutteiden pH-arvot vahvistavat tätä olettamusta. Näyte 9 sisältää siksi runsaasti helposti liukenevaa orgaanista fosforia, ettei ole ihmekään, että se ylittää epäorgaanisen määrän. Puskurivaikutus on siinäkin ilmeinen. Väke-

vämpään happoon liukenee näistä maista suhteellisesti vähemmän orgaanista fosforia, kuten esimerkiksi taulukossa 2 (s. 23) olevat 4-n rikkihappoon uuttuvat määrät osoittavat.

Kivennäismaista liukenee 0.01-n rikkihappoon jonkin verran enemmän orgaanistakin fosforia kuin tislattuun veteen. Rahkaturpeitten kohdalla asia on samoin, mutta mutasuoturpeitten päinvastoin. Erot eivät kuitenkaan ole suuret, joten on todennäköistä, että *laimeaan happoon liukeneva orgaaninen fosfori on jotensakin samaa kuin veteen liukeneva.* Se edustaa myös varsin pientä osaa maan orgaanisen fosforin kokonaismäärästä.

Maan orgaanisen fosforin liukenemista 0.01-n rikkihappoon selvittävät tarkemmin taulukoissa 36 ja 37 esitetyt, eräistä näytteistä eri sekoitussuhteissa ja peräkkäisissä uutoissa saadut arvot. Uuttoaika oli kaikissa määrityksissä 3 t.

Taulukko 36. Orgaanisen fosforin liukeneminen 0.01-n rikkihappoon eri uuttosuhteissa. Uuttoaikana 3 t.

Table 36. Dissolution of organic phosphorus in 0.01-n H_2SO_4 at various ratios of extraction. Time 3 hours.

Uuttosuhde *Ratio of extract.*	1. Hiekka — *Sand*				3. Jäykkä savi — *Heavy clay*				9. Mutasuoturve — *Swamp peat*			
	pH	Org. P_2O_5 mg/l	Org. P_2O_5 mg/kg	Org. P_2O_5 %	pH	Org. P_2O_5 mg/l	Org. P_2O_5 mg/kg	Org. P_2O_5 %	pH	Org. P_2O_5 mg/l	Org. P_2O_5 mg/kg	Org. P_2O_5 %
1 : 25	2.50	0.35	9	11	2.70	0.32	8	13	3.04	1.12	28	77
1 : 50	2.35	0.18	9	6	2.45	0.12	6	5	2.65	0.62	30	50
1 : 100	2.18	0.08	8	4	2.20	0.07	7	4	2.16	0.37	37	30
1 : 500	2.12	0.03	15	5	2.12	0.04	20	7	2.13	0.15	75	20
1 : ∞	—	—	18	5	—	—	25	7	—	—	80	19

Uuttosuhde vaikuttaa liuenneen orgaanisen fosforin määriin verraten vähän rajoissa 1 : 25—1 : 100. Vasta suhteessa 1 : 500 saadaan uutetuksi huomattavasti suuremmat määrät. *Orgaanisen fosforin osuus liuenneesta pienenee uuttosuhteen mukana kuten vesiuutoissakin.* Mahdollisesti tähän vaikuttaa osittain maan puskurivaikutuksen väheneminen happomäärän lisääntyessä, mikä näkyy uutteiden pH-arvoista. Taulukkoon on lisäksi laskettu uuttosuhteissa 1 : 50, 1 : 100 ja 1 : 500 saatujen arvojen avulla ekstrapoloiden suhteessa 1 : ∞ liukenevan fosforin määrä. Osoittaahan se, että uutteiden orgaanisen fosforin väkevyys vaihtelee sekoitussuhteen mukaan selvästi, ettei kysymyksessä ole kyllästetty liuos, vaan jonkinlainen liukenemis- ja pidättymistasapaino. Tällä teoreettisella arvolla ei kuitenkaan ole paljon merkitystä, koska seuraavan taulukon luvut osoittavat, että esim. hiekkamaasta liukenee jo kolmella perättäisellä uutolla enemmän orgaanista fosforia kuin laskettu arvo edellyttää.

Taulukko 37. Fosforin liukeneminen 0.01-n rikkihappoon perättäisissä uutoissa. Uuttosuhteena 1 : 100, uuttoaikana 3 t.

Table 37. Dissolution of phosphorus in 0.01-n H_2SO_4 by successive extractions. Ratio of extraction 1 : 100. Time 3 hours.

Uutto *Extraction*	1. Hiekka *Sand*			3. Jäykkä savi *Heavy clay*			9. Mutasuoturve *Swamp peat*		
	Epäorg. *Inorg.*	Org.		Epäorg. *Inorg.*	Org.		Epäorg. *Inorg.*	Org.	
	P_2O_5			P_2O_5			P_2O_5		
	mg/kg	mg/kg	%	mg/kg	mg/kg	%	mg/kg	mg/kg	%
I	210	8	4	180	7	4	82	37	30
II	83	8	9	45	6	12	81	18	18
III	39	5	11	28	8	22	63	6	9
Yhteensä — *Total*	332	21	6	253	21	8	226	61	27

Laimea happo uuttaa orgaanista fosforia peräkkäisissä käsittelyissä paljon tasaisemmin kuin vesi, mutta uuttuneet määrät eivät ole juuri suurempia. Orgaanisen fosforin prosenttinen osuus kasvaa kivennäismaissa, koska epäorgaanisen määrä vähenee verraten nopeasti. Turvemaassa asia on päinvastoin, mikä taas aiheutunee sen puskurivaikutuksesta, joka heikentää hapon kykyä liuottaa epäorgaanista fosforia.

Edellä esitetyn perusteella voidaan todeta, että *orgaanista fosforia liukenee myös kivennäishappoon niin paljon, että siihen kannattaa kiinnittää huomiota*. Näin on laita etenkin sellaisissa menetelmissä, joissa käytetään verraten ahdasta uuttosuhdetta, orgaanisten maalajien kohdalla jo suhteissa 1 : 100 jopa 1 : 500.

Huolimatta siitä, että tämä happoon liukeneva orgaaninen fosfori todennäköisesti mineraloituu ainakin osaksi verraten helposti, ei liene syytä pitää sitä enempää kuin veteenliukenevaakaan orgaanista fosforia täysin liukenevan epäorgaanisen fosforin veroisena kasvinravintona. Sen vuoksi on liuenneen epäorgaanisen ja orgaanisen fosforin arvot pidettävä erillään lannoituksen tarvetta arvioitaessa eikä, kuten esim. DE 'SIGMONDin menetelmässä, määritettävä vain uutteen kokonaisfosfori tai oikeastaan osa siitä. Uutteen haihduttaminen väkevän typpihapon kanssa riittänee näet muuttamaan vain osan orgaanisesta fosforista epäorgaaniseksi. Useimmissa nykyään käytössä olevista happouuttoon perustuvista menetelmistä määritetään vain epäorgaaninen fosfori, mutta toisinaan on etenkin värilliset uutteet hapetettu tai jopa poltettu tuhkaksi ennen fosfaatin määritystä. Tällöin saadaan arvoja, jotka eivät tietenkään ole verrattavissa suoraan uutteesta mitattuihin.

Happoon liukenevan orgaanisen fosforin merkitystä lannoituksen tarpeen määrityksessä selvitettiin myös jonkin verran laajemman aineiston perusteella. Samoin kuin edellä määritettiin 0.01-n rikkihappoon liukeneva fosfori 50 maanäytteestä, joiden fosforilannoituksen tarve tunnettiin kenttäkokeen perusteella. Tulokset ovat taulukossa 38.

Taulukko 38. 0.01-normaaliseen rikkihappoon liukeneva orgaaninen P_2O_5 lannoituksentarpeen määrityksessä.

Table 38. Organic phosphorus, soluble in 0.01 n H_2SO_4, and determination of P_2O_5 requirement of soil.

Näyte *Sample*	Uutteen pH *of extract*	Kok. *Total* P_2O_5 mg/kg	Epäorg. *Inorg.* P_2O_5 mg/kg	Org. P_2O_5 mg/kg	Org. % liuenneesta *of dissolved*	Org. % kok. org. *of tot. org.*	P-lannoituksen tarve kenttäkokeen mukaan *P-requirement after the field experiment* + tai 0 *+ or 0*
			Hiekka- ja hietamaat — *Sand and silt soils*				
G 704	2.44	21	14	7	33	1	+
H 406	2.20	26	19	7	26	3	+
H 1657	2.62	34	21	13	38	2	+
G 935	2.55	47	38	9	19	2	+
I 364	2.38	69	52	17	25	3	+
H 1393	2.70	69	52	17	25	2	0
H 1513	2.55	82	70	12	15	1	+
G 746	3.10	104	75	29	28	3	0
G 867	2.40	117	88	29	25	4	+
J 2830	2.49	167	161	6	4	1	0
H 1556	2.40	175	153	22	13	3	+
J 1050	2.50	240	224	16	7	6	+
G 1200	2.50	273	244	29	11	7	0
K 334	2.55	291	261	30	10	6	0
G 634	2.27	414	383	31	8	5	0
			Hiesu- ja savimaat — *Clay and loam soils*				
J 272	2.50	24	11	13	54	2	+
K 930	3.15	35	16	19	54	1	0
I 678	2.58	38	28	10	26	2	0
G 2745	2.74	39	29	10	26	1	0
J 1964	2.68	45	29	16	36	1	0
K 1203	2.52	52	44	8	15	1	0
K 396	2.59	60	49	11	18	1	+
K 1900	2.65	63	52	11	17	1	0
J 168	2.58	75	61	14	19	1	0
H 1446	2.50	77	67	10	13	2	+
K 1030	2.62	80	55	25	31	3	0
H 904	2.60	85	69	16	19	2	0
H 964	2.60	110	99	11	10	1	+
H 913	2.67	146	124	22	15	3	0
K 1038	2.50	154	126	28	18	6	+
H 957	2.50	174	167	7	4	1	0
K 325	2.60	177	161	16	9	2	0
I 616	2.60	210	187	23	11	3	0
I 1497	2.46	361	322	39	11	5	0
G 905	2.27	414	383	31	8	5	0
			Turvemaat — *Peat soils*				
K 773	2.90	15	4	11	73	1	+
I 1154	—	18	3	15	83	1	+
K 1076	-	40	15	25	62	2	+
H 981	—	40	15	25	62	2	+
H 2870	—	49	21	28	57	2	+
H 1382	—	55	36	19	35	2	+
I 2596	2.65	57	27	30	53	2	+
I 374	—	71	24	47	66	2	+
I 1172	2.80	83	52	31	37	2	+
H 367	3.20	90	64	26	29	3	+
H 523	—	129	76	53	41	5	+
G 114	2.42	134	100	34	25	6	+
I 128	—	212	142	70	33	5	+
K 473	-	212	154	58	27	6	+
H 3185	-	311	236	75	24	7	+

Näistäkin näytteistä on liuennut orgaanista fosforia, useista melkoista enemmän kuin koemaista. Mitä pienemmät uuttuneen kokonaisfosforin arvot ovat, sitä suurempi osa siitä on yleensä orgaanista. Orgaanisen fosforin absoluuttiset arvot kasvavat kuitenkin kokonaisfosforin määrän lisääntyessä ja samalla myös orgaanisen fosforin liukenevaisuusprosentit kohoavat. Näin ollen näyttää siltä, että *kun maassa on runsaasti luontaista helposti liukenevaa epäorgaanista fosforia, myös sen orgaaniset fosforiyhdistykset ovat helpommin liukenevia kuin niukasti käyttökelpoista fosforia sisältävissä maissa.* Tämä seikka lienee yhteydessä maan reaktion ja yleisen kasvukunnon kanssa.

Tuorilan ja Teräsvuoren (1933, s. 50) mukaan maa on fosforilannoituksen tarpeessa, jos siitä liukenee typpihappoon vähemmän kuin 2.25 mg P_2O_5 l uutteen loppuhappamuuden ollessa pH 2.5, lannoituksen tarve on vaihteleva, kun uuttuu 2.25—7.5 mg/l, ja kun arvo on yli 7.5 mg/l maassa on riittävästi fosfaattia. Jos käytetään suunnilleen samoja raja-arvoja eli 60 mg P_2O_5 kg ja 190 mg P_2O_5 kg ja arvostellaan niiden perus-teella lannoituksen tarve, saadaan melkein sama käsitys sekä rikkihappoon uuttuneen epäorgaanisen että kokonaisfosforin mukaan. Epäorgaanisen fosforin arvot ovat 44 %:ssa tapauksista yhtäpitävät ja 18 %:ssa selvästi ristiriidassa kenttäkokeen tulosten kanssa. Kokonaisfosforin arvoja käytettäessä alenee yhtäpitävien tapausten osuus 36 %:ksi. *Orgaanisen fosforin määrittäminen epäorgaaniseksi ei siis näin karkeata arviointia käytettäessä vaikuta sanottavasti, joskin se joissakin yksityistapauksissa voi johtaa väärään tulokseen.* Tämän aineiston nojalla ei myöskään voida todeta sellaisia tapauksia, että orgaaninen fosfori olisi syynä siihen, että epäorgaanisen fosforin arvojen mukaan fosforin puutteessa oleva näyte voi olla kenttäkokeessa reagoimatta fosforilannoitukseen.

b. *Sitruunahappo.*

Maan helposti liukenevan fosforin määrittämiseen on käytetty uuttonesteenä sitruunahappoa jo 1890-luvulta (Dyer 1894). Sitruunahappoliuos on ollut 1 tai 2 %:ista, uuttosuhteena useimmissa menetelmissä 1 : 10 ja käsittelyaika on vaihdellut yhteensä tunnin huiskutuksesta kahtena peräkkäisenä päivänä viikon kestävään seisotukseen ja sitä seuraavaan lyhyeen huiskutukseen. Yleisimmin käytössä olevia menetelmiä ovat Königin ja Hasenbäumerin (1924 ja 1926), Lemmermannin ja Freseniuksen (1927 ja 1930) sekä Arrheniuksen (1929). Kahdessa ensinmainitussa määritettiin uutteen fosfori gravimetrisesti ja koska sitruunahappo häiritsi määritystä, poltettiin se kuiviinhaihdutetusta uutteesta joko kuningasvesikäsittelyllä (Lemmermann ja Fresenius) tai hehkuttamalla (König ja Hasenbäumer). Myöhemmin mm. Nemec ym. (1930)

sovelsivat kolorimetrisen fosforin määrityksen näihin menetelmiin. Sitruunahappo häiritsi myös molybdenisinen muodostumista, minkä vuoksi orgaaninen aines hapetettiin $KMnO_4$:lla ennen värjäystä. Sitruunahapon todettiin tällöin hajaantuvan asetoniksi ja hiilidioksidiksi, eikä asetoni häirinnyt määritystä kyseessä olevina väkevyyksinä. ARRHENIUS, joka myös määritti fosforin kolorimetrisesti, koetti välttää sitruunahapon hajoittamisen aiheuttamaa lisätyötä ja ferriraudan häiritsevää vaikutusta pitämällä hydrokinonilla pelkistetyt uutteet vesihauteessa 50° C:ssa 12—24 t. ennen värin vertailua.

KÖNIG-HASENBÄUMERin ja LEMMERMANN-FRESENIUKSEN menetelmillä määritetään uuttunut kokonaisfosfori, NĚMECin tapaa käytettäessä mineraloidaan ainakin suurin osa orgaanisesta fosforista. ARRHENIUS sen sijaan ottaa huomioon lähinnä vain epäorgaanisen fosforin. LESCH (1931), joka on verrannut näitä menetelmiä keskenään, sai $KMnO_4$:lla hapetetuista uutteista kolorimetrisesti jotensakin samat arvot kuin typpihapolla ja kuningasvedellä käsitellyistä gravimetrisesti. ARRHENIUKSEN ohjeen mukaan määritetyt arvot poikkesivat sen sijaan melkoisesti muista ollen toisinaan 10—20 % suuremmatkin. LESCH olettaa näiden liian suurien arvojen johtuvan siitä, että SiO_2, joka emäksisessä natriumsulfiittiliuoksessa hydrokinonilla pelkistettäessä tulee NĚMECin (1928, s. 921) mukaan kvantitatiivisesti määritetyksi, vaikuttaa jonkin verran myös, kun pelkistetään hydrokinonilla happamessa liuoksessa. ARRHENIUKSEN omista tutkimuksista (1929, s. 189) ilmenee, että piihapon häiritsevä vaikutus on suurempi, kun pelkistys suoritetaan korkeammissa lämpötiloissa: 0.5 ml 1 % SiO_2-liuosta tummensi väriä 30° C:ssa mutta ei häirinnyt 20° C:ssa pelkistettäessä. On todennäköistä, että vielä pienemmät piihapon määrät saattavat huomattavasti lisätä värin intensiteettiä 50° C:ssa. ARRHENIUKSEN menetelmällä runsaasti humusta tai niukasti liukenevaa piihappoa sisältävistä maista saadut arvot ovat melkoisesti muilla tavoilla määritettyjä pienemmät, mikä panee otaksumaan, että erotus johtuu orgaanisesta fosforista. Tähän LESCH ei kuitenkaan, enempää kuin muutkaan näitä menetelmiä vertailleet — BEHRENSiä (1935, s. 104) lukuunottamatta — ole kiinnittänyt huomiota.

LESCHin (1931, ss. 227 ja 229) esittämistä arvoista ilmenee, että sitruunahappouutteen kokonais- ja epäorgaanisen fosforin erotus on ainakin 20—40 % kokonaisfosforista ja saattaa nousta jopa 60 %:iin. Tällaiset määrät ovat siksi suuria, että on syytä tutkia, onko tämä erotus tosiaan orgaanista ja missä määrin se on kasveille käyttökelpoista. Jos se, kuten on todennäköistä, ei ole epäorgaanisen arvoista, joudutaan aivan vääriin tuloksiin, kun arvostellaan maan lannoituksen tarvetta sitruunahappoon liukenevan kokonaisfosforin perusteella.

Koemaista valmistettiin sitruunahappouutteet LEMMERMANNin ja FRESENIUKSEN ohjeitten mukaan huiskuttamalla maata 1 % sitruunahapossa

uuttosuhteena 1 : 10 ensimmäisenä päivänä 2 t. ja toisena 1 t. Kokonaisfosfori määritettiin tavalliseen tapaan poltetusta uutteesta ja huolehdittiin siitä, että raudan häiritsevä vaikutus estettiin riittävällä laimennuksella. Raudan väkevyys tarkistettiin kustakin liuoksesta rodanidimenetelmällä. Epäorgaanisen fosforin määrityksessä sekä sitruunahappo että rauta saattavat häiritä. Sen vuoksi oli käytettävä 30-kertaista laimennusta ja vertailuliuoksia, joissa oli 0.03 % sitruunahappoa. Tämä laimennus riitti yleensä estämään myös aktiivisen raudan vaikutuksen, vain muutamissa tapauksissa oli pakko laimentaa enemmän.

Taulukko 39. Sitruunahappoon liukeneva fosfori.

Table 39. Phosphorus soluble in citric acid.

Maanäyte *Soil sample*	Uutteen pH *of extract*	Kok. *Tot.*	Epäorg. *Inorg.*	Kok. — epäorg. *Tot. — inorg.*			Uutteen Fe *Fe in extract*	
		P_2O_5					mg/l	
		mg/kg			% liuenneesta *of dissolved*	% tot. org.	aktiivista *active*	kok. *tot.*
1. Hiekka — *Sand*	2.40	170	140	30	18	15	50	75
2. Hieta — *Silt*	2.43	210	140	70	33	12	60	100
3. Jäykkä savi — *Heavy clay*	2.60	200	130	70	35	6	100	400
4. Hietasavi — *Silt clay*	2.73	80	40	40	50	6	120	300
5. Kevyt savi — *Light clay*	2.66	590	500	90	15	10	90	180
6. Urpasavi — *Muddy clay*	2.60	290	230	60	21	8	120	400
7. Lieju — *Mud*	2.73	330	270	60	18	7	300	500
8. Hiekkamulta — *Sandy mull*	2.73	440	310	130	30	8	90	150
9. Mutasuoturve — *Swamp peat*	2.65	340	200	140	41	7	200	500
10. —»—	2.90	350	220	130	37	7	300	500
11. Rahkaturve — *Bog peat*	2.81	420	150	270	64	9	300	450
12. —»—	2.78	220	80	140	64	6	250	450

Uutteiden happamuus on vaihdellut jonkin verran, mutta ei kuitenkaan siinä määrin, että sen voisi otaksua häirinneen fosforin määritystä. Jos sitraatti-ioneja olisi pidättynyt maahan siinä määrin, että se tuntuisi värin muodostumisessa, virhe olisi positiivinen, koska vertailuliuoksissa olisi enemmän sitruunahappoa kuin mitattavissa.

Sitruunahappo on liuottanut paljon rautaa etenkin turvemaista ja liejusta. Kompleksiyhdistyksinä olevan inaktiivisen raudan määrä on verraten pieni, koska kokonaismäärän ja aktiivisen osan erotukseen sisältyy myös liuenneiden orgaanisten yhdistysten rauta. Vaikka osa kompleksien raudasta olisikin aktivoitunut mitattavan liuoksen happamuudessa, se ei olisi häirinnyt epäorgaanisen fosforin määritystä, koska raudan kokonaismääräkään ei olisi haitannut käytetyissä laimennuksissa. Näin ollen voidaan väittää, että uutteesta suoraan mitatut fosforin arvot edustavat koko sitruunahappoon liukenevan epäorgaanisen fosforin määrää. Koska tämä on niin paljon pienempi uutteen kokonaisfosforin arvoa, ettei

erotus voi johtua määritysvirheistä, *täytyy sitruunahappoon liueta myös orgaanista fosforia.*

Orgaanisen fosforin osuus liuenneesta kokonaisfosforista vaihtelee, mutta edustaa etenkin turvemaissa ja niukanlaisesti sitruunahappoon liukenevaa fosforia sisältävissä näytteissä sellaista määrää, että sen käyttökelpoisuus voi vaikuttaa useissa tapauksissa oleellisesti maan fosforilannoituksen tarpeeseen. Keskim. 7 % orgaanisen fosforin kokonaismäärästä on liuennut. Koska sitruunahappo on liuottanut suhteellisesti eniten sellaisten maanäytteiden orgaanisesta fosforista, joista on liuennut vähän rautaa, se ei, kuten voisi otaksua, pysty ainakaan suuressa määrin sitomaan vaikeasti liukenevien ferrifytinaattien rautaa ja saattamaan siten fytiiniä liuokseen. Uutteessa lienee veteenliukenevan orgaanisen fosforin lisäksi osa fytiiniä, mikäli maassa on sitä muunlaisena kuin seskvioksidien yhdistyksinä, sekä nukleiinihappoja, joita liukenee myös etikkahappoon (MICHAEL ja HEIDECKER 1940, s. 361), joka, kuten muutkin orgaaniset hapot, on liian heikko saostamaan niitä.

Kysymystä, onko sitruunahappoon liukeneva orgaaninen fosfori otettava huomioon lannoituksen tarvetta arvioitaessa vai ei, koetettiin selvittää määrittämällä epäorgaaninen ja kokonaisfosfori myös edellä käsitellyistä 50 kenttäkoemaasta. Tulokset ovat taulukossa 40.

Tutkituissa hiekkamaissa on 15—69 %, keskim. 33 %, sitruunahappoon liuenneesta fosforista orgaanista, mikä vastaa 20—310, keskim. 100 mg P_2O_5/kg. Savinäytteiden vastaavat arvot ovat suuremmat: 70—320, keskim. 160 mg P_2O_5/kg eli 40 % (15—64 %) uuttuneesta kokonaisfosforista. Turvemaista olisi odottanut liukenevan enemmän kuin 110 mg P_2O_5/kg (40—210 mg/kg) eli 36 % (19—74 %).

Maan katsotaan yleensä olevan lannoituksen tarpeessa, jos sitruunahappoon liukenee vähemmän kuin 200—250 mg P_2O_5/kg. Satotulosten mukaan 60 % maista on reagoinut fosfaattilannoitukseen. Jos oletetaan 225 mg P_2O_5/kg lannoituksen tarpeen raja-arvoksi, on kokonaisfosforin arvojen mukaan laskettuna 22 % maista ja epäorgaanisen fosforin perusteella 54 % maista lannoituksen tarpeessa. Nämä luvut eivät kuitenkaan vielä todista, että sitruunahappoon liukenevan epäorgaanisen fosforin arvot kuvastaisivat lannoituksen tarvetta paremmin kuin kokonaisfosforin. Jos tarkastetaan, miten saman kokeen sitruunahappoarvot ja fosforilannoituksen antamat sadonlisäykset vastaavat toisiaan, tapausten lukumäärät jakaantuvat seuraavasti:

	Kok. P_2O_5 mg/kg		Epäorg. P_2O_5 mg/kg	
	< 225	> 225	< 225	> 225
Sadonlisäys + ...	11	19	19	11
» —	0	20	9	11
Vastaavaisuus	62 %		60 %	

Näiden lukujen mukaan *sitruunahappoon liukeneva fosfori ei ilmoita viljelysmaittemme lannoituksen tarvetta, olkoon sitten arvosteluperusteena kokonais-*

Taulukko 40. Sitruunahappoon liukeneva orgaaninen fosfori lannoituksentarpeen määrityksessä.

Table 40. The citric acid soluble organic phosphorus, and determination of P_2O_5-requirement of soil.

Näyte *Sample*	Kok. *Total* P_2O_5 mg/kg	Epäorg. *Inorg.* P_2O_5 mg/kg	Org. P_2O_5 mg/kg	Org. % liuenneesta *of dissolved*	Org. % kok. org. *of tot. org.*	P-lannoituksen tarve kenttäkokeen mukaan *P-requirement after the field experiment* + tai 0 *+ or 0*
			Hiekka- ja hietamaat. — *Sand and silt soils.*			
H 406	40	20	20	50	10	+
G 935	160	100	60	37	15	+
H 1657	200	80	120	60	20	+
J 1050	230	190	40	17	14	+
H 1513	230	120	110	48	11	+
H 1393	280	170	110	39	14	0
I 364	290	90	200	69	27	+
G 746	330	180	150	46	14	0
G 867	330	140	190	58	24	+
J 2830	390	310	80	20	15	0
G 1200	410	340	70	17	17	0
G 704	410	250	160	39	15	+
K 334	450	360	90	20	17	0
G 634	550	470	80	15	13	0
H 1556	550	240	310	56	40	+
			Hiesu- ja savimaat — *Loam and clay soils*			
J 272	140	50	90	64	13	+
H 1446	210	130	80	38	13	+
K 1030	240	130	110	46	15	0
I 678	250	180	70	28	11	0
K 1038	250	180	70	28	13	+
K 1900	260	170	90	35	11	0
H 904	270	160	110	41	12	0
K 1203	280	160	120	43	22	0
G 2745	310	170	140	45	14	0
J 1964	310	150	160	52	9	0
L 616	420	320	100	24	13	0
H 913	430	320	110	26	13	0
H 957	430	320	110	26	17	0
G 905	460	390	70	15	14	0
K 325	470	330	140	30	15	0
J 168	480	260	220	46	20	0
H 964	530	300	230	43	27	+
K 396	610	340	270	44	30	+
K 930	670	350	320	48	21	0
I 1497	750	610	140	19	19	0
			Turvemaat — *Peat soils*			
K 773	70	30	40	60	4	+
I 1154	140	70	70	50	4	+
H 981	140	60	80	57	6	+
H 367	150	110	40	27	5	+
G 114	190	140	50	26	8	+
K 1076	200	80	120	60	9	+
H 1382	230	60	170	74	19	+
H 523	330	180	150	46	14	+
I 1172	360	280	80	22	6	+
H 2870	370	220	150	41	8	+
I 2596	390	270	120	31	9	+
L 128	410	270	140	34	9	+
I 374	440	230	210	48	10	+
K 473	450	290	160	36	15	+
H 3185	640	520	120	19	11	+

tai epäorgaaninen fosfori. Raja-arvon vaihtaminen 200 tai 250 mg P_2O_5/kg ei muuta tulosta.

Asetelmaa tarkastettaessa havaitaan kuitenkin, että epäorgaanisen arvojen perusteella tehty on tasapainoisempi kuin kokonaismäärän mukaan laskettu, jossa kaikki poikkeavat tapaukset ovat kokeita, joissa raja-arvon ylittävästä maan fosforinpitoisuudesta huolimatta on ollut sadonlisäystä. Jos käytetään raja-arvona 400 mg P_2O_5/kg, saadaan tosin sama vastaavaisuus, 62 %, mutta asetelma on tasapainoinen. Koska siis sitruunahappoon liukenevan kokonaisfosforin arvot edellyttävät, että lannoituksen tarpeen arvioinnissa käytetään suurempaa raja-arvoa kuin epäorgaanisen fosforin mukaan arvosteltaessa, *näyttää siltä, että sitruunahappoon liukenevalla orgaanisella fosforilla on vähän tai ei ollenkaan merkitystä kasvien ravintona.* Toisaalta on kuitenkin huomattava, että on kyseenalaista, ilmoittaako sitruunahappoon liukenevan epäorgaanisenkaan fosforin arvo kasveille käyttökelpoisten maan fosforivarojen määrää. LEMMERMANN ja FRESENIUS (1927) ottavat lannoituksen tarvetta arvioidessaan huomioon myös fosforin suhteellisen liukenemisen sitruunahappoon: maassa on kylliksi kasveille käyttökelpoista fosforia, jos sitruunahappoon liukenee 25 % maan kokonaisfosforista. Kun edellä olevaa aineistoa arvostellaan tämän perusteella, kenttäkokeen ja sitruunahappomenetelmän ilmoittaman lannoituksen tarpeen vastaavaisuus on vain 50 % sitruunahappoon liukenevan kokonaisfosforin arvojen mukaan ja 60 % epäorgaanisen fosforin arvojen mukaan laskettuna.

Mikäli sitruunahappoa kuitenkin halutaan käyttää lannoituksen tarpeen selvittämiseksi, voidaan siihen liuennut epäorgaaninen fosfori määrittää suoraan uutteesta edellä esitetyn menetelmän mukaisesti. Mittaukset voidaan suorittaa tyydyttävän tarkasti myös ilman sitruunahappoisia vertailuliuoksia, sillä todettiin, että 0.03 %:sena sitruunahappo alentaa fosforin arvoja alle 5 %, kun uutteessa on laimentamattomana yli 15 mg P_2O_5/l. Jos uutteissa on niukemmin fosforia, voidaan laimentaa vähemmän: 0.06 % sitruunahappoa sisältävistä uutteista saadaan vielä 0.4 mg P_2O_5/l mitatuksi 5 %:n tarkkuudella. Kun otetaan huomioon, että uuttolämpötilan vaihtelut saattavat aiheuttaa paljon suurempia virheitä — BEHRENSin (1935, s. 105) esittämän FRESENIUKSEN tutkimuksen mukaan lämpötilan kohoaminen 15° C:sta 23° C:een nostaa sitruunahappoon liukenevan fosforin arvoja jopa 20 % — niin tällaista mittaustarkkuutta voidaan pitää käytäntöä varten riittävänä.

c. EGNÉRin *laktaattipuskuri.*

EGNÉRin (1932) laktaattimetodissa otetaan huomioon ainoastaan uuttunut epäorgaaninen fosfori, joten menetelmän luotettavuuden takia ei ole tarpeellista selvittää, missä määrin samanaikaisesti liukenee myös

orgaanista fosforia. Sen sijaan on mielenkiintoista itse orgaanisen fosforin liukenemiskysymyksen kannalta tutkia myös laktaattipuskuria uuttonesteenä.

EGNÉRin käyttämä hapan kalsiumlaktaatti on 0.01-normaalista suolahapon ja 0.02-normaalista kalsiumlaktaatin suhteen. Uuttosuhteena on 1 : 50 ja uuttoaika on 2 t. Epäorgaaninen fosfori määritetään suoraan uuttonesteellä tarpeen mukaan laimennetusta uutteesta. Vertailuliuoksissa on yhtä paljon suolahappoa ja kalsiumlaktaattia kuin uuttonesteessä.

Näissä tutkimuksissa määritettiin epäorgaaninen fosfori EGNÉRin ohjeitten mukaisesti. Orgaanisen fosforin laskemiseksi tarvittava kokonaisfosforin arvo saatiin tavalliseen tapaan poltetusta uutteesta. Polton ja sitä seuraavan rikkihappokäsittelyn aikana laktaatti palaa ja suolahappo saadaan haihdutetuksi. Tuhkan liuokseen jää uuttonesteestä vain kalsium. $CaSO_4$:n häiritsevä vaikutus voidaan kuitenkin poistaa riittävällä laimennuksella mitattavista liuoksista, joten voidaan käyttää tavallisia vertailuliuoksia. Täten saadun kokonaisfosforin ja epäorgaanisen fosforin erotusta voidaan näin ollen täydellä syyllä pitää orgaanisena.

Taulukko 41. Laktaattipuskuriin liukeneva fosfori.

Table 41. Phosphorus soluble in lactate buffer solution.

Maanäyte *Soil sample*	Kok. *Total*	Epäorg. *Inorg.*	Org.		
	P_2O_5				
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	% liuenneesta *of dissolved*	% kok. org. *of tot. org.*
1. Hiekka — *Sand*	69	54	15	22	8
2. Hieta — *Silt*	47	26	21	45	4
3. Jäykkä savi — *Heavy clay*	66	47	19	29	2
4. Hietasavi — *Silt clay*	31	17	14	45	2
5. Kevyt savi — *Light clay*	165	154	11	7	1
6. Urpasavi — *Muddy clay*	46	32	14	30	2
7. Lieju — *Mud*	40	26	14	35	2
8. Hiekkamulta — *Sandy mull*	101	87	14	14	1
9. Mutasuoturve — *Swamp peat*	112	46	66	59	3
10. —»—	88	54	34	39	2
11. Rahkaturve — *Bog peat*	51	14	37	73	1
12. —»—	31	15	16	52	1

Eri maalajeja edustavista koemaista liukeni laktaattipuskuriin taulukossa 41 esitetyt määrät fosforia. Huolimatta verraten väljästä uuttosuhteesta orgaanisen fosforin osuus on runsaasti helppoliukoista epäorgaanista fosforia sisältäviä kevyttä savea ja hiekkamultaa lukuunottamatta yli $^1/_5$ liuenneesta fosforista sekä noin 1—8 % orgaanisen fosforin kokonaismäärästä. *Laktaattipuskuri on siis huomattavasti tehokkaampi orgaanisen*

fosforin uuttaja kuin kivennäishappo, mutta vain noin 10—20 % sitruunahappoon liukenevasta orgaanisesta fosforista on uuttunut. Uuttosuhteen ja uuttoajan erilaisuuden takia arvot eivät tietenkään ole täysin vertailukelpoisia.

*

Koska uuttonesteinä käytettyjen rikkihappo-, sitruunahappo- ja laktaattipuskuriliuosten happamuus on suunnilleen sama, täytyy niiden erilaisen liuotustehon johtua muista ioneista. Laktaatti- ja etenkin sitraatti-ionin kyky liuottaa orgaanista fosforia perustuu mahdollisesti jonkinlaiseen ionien vaihtoon. Myös niiden vaikutus ferri-ioniin on otettava huomioon. Rikkihappo sen sijaan uuttanee vain liuottaen.

9. Yhteenveto.

Tutkimuksen tarkoituksena oli selvittää viljelysmaan orgaanisen fosforikompleksin ominaisuuksia ja merkitystä. Tutkimusaineistona oli 12 eri maalajejamme edustavaa kyntökerroksen näytettä ja lisäksi 100 eri puolilta maata olevaa paikallisten lannoituskokeitten 0-ruudun näytettä sekä eräitä kalkituskokeitten näytteitä.

Epäorgaanisen fosfaatin määritystä varten kehitettiin DENIGÈSin kolorimetrista menetelmää värin muodostumisajasta riippumattomammaksi ja herkemmäksi laimeitten liuosten alueella. Uutteiden haihdutusjäännöksen tuhkasta määritetyn kokonaisfosforin ja suoraan uutteesta määritetyn epäorgaanisen fosforin erotuksen katsottiin edustavan orgaanisina yhdistyksinä ollutta fosforia. Maan orgaanisen fosforin kokonaismäärä saatiin sovelletulla WRENSHALLin ja DYERin happo-emäsuutolla.

Tutkituissa 30:ssä hiekkamaassa oli orgaanista P_2O_5:a keskim. 680 ± 260 mg/kg, mikä vastasi 42 ± 14 %:a liukenevasta kokonaisfosforista, 40:ssä savimaassa 880 ± 270 mg/kg eli 40 ± 10 % ja 30:ssä turvemaassa 1 360 ± 680 mg/kg eli 61 ± 15 %. Kaikissa sadassa näytteessä oli keskim. 960 ± 510 mg/kg eli 47 ± 15 % P_2O_5:sta orgaanisena. Nämä määrät vastaavat keskim. 1 610 ± 610 kg org. P_2O_5/ha (laskettuna 20 cm:n syvyyteen), hiekkamaissa 1 580 ± 540 kg/ha, savimaissa 1 930 ± 560 kg/ha ja turvemaissa 1 190 ± 520 kg/ha.

Orgaanisen fosforin määrään vaikuttavia tekijöitä tutkittiin tilastollisesti kenttäkoemaitten aineiston perusteella. Tällöin todettiin, että orgaanisen fosforin osuus kokonaiskosforista on riippuvainen maan orgaanisen aineksen määrästä siten, että 6 %:a suurempi orgaanisen fosforin suhteellinen määrä edellyttää 10 %:a enemmän hiiltä. Typenpitoisuudella ei ole suoranaista vaikutusta, vaan sen ja orgaanisen fosforin suhteellisen määrän välinen selvä kokonaiskorrelaatio johtuu hiilen- ja typenpitoisuuden kiinteästä vuorosuhteesta. Samoin on pH:n vaikutuksen laita. Orgaanisen

fosforin absoluuttinen määrä on riippuvainen sekä liukenevan kokonaisfosforin että hiilen määristä siten, että 100 mg:a suurempi kokonaisfosforin määrä kiloa kohti vastaa noin 30 mg:a enemmän orgaanista fosforia samoin kiloa kohti ja 10 %:a suurempi hiilenpitoisuus 160 mg:a enemmän orgaanista fosforia kiloa kohti. Tulosten perusteella todettiin, että maan orgaanisen fosforin määrä riippuu ratkaisevasti mikrobeille käyttökelpoisen hiiliravinnon määrästä.

Orgaanista fosforia kerääntyy maahan humifioitumisen edistyessä, sillä suhteiden C org. P ja C/N:n välillä vallitsee kiinteä positiivinen vuorosuhde, r = 0.883 ± 0.022. Orgaaninen fosfori näyttää yleensä mineraloituvan hitaammin kuin typpiyhdistykset, sillä suhde N/org. P on pienempi humifioituneemmissa maissa. Humuksessa on pyrkimystä tiettyyn hiilen ja orgaanisen fosforin suhteeseen, joka on 100—150.

Koska happo-emäsuutossa, jota käytettiin maan orgaanisen fosforin määrittämiseen, liukenee vain noin puolet maan orgaanisesta hiilestä, on orgaanista fosforia pidettävä hiileen verrattuna helposti liukenevana.

Maan orgaanisen fosforikompleksin muodostumista tutkittiin selvittämällä tarkoitusta varten kehitetyllä fraktioimismenetelmällä kasvi- ja mikrobiaineksen sekä sonnan fosforiyhdistyksiä ja niiden muutoksia humifioitumisen aikana. Orgaanisen aineksen mukana maahan tulevasta fosforista on yllättävän suuri osa epäorgaanisena. Orgaaninen fosfori on etupäässä nukleiinihappoja ja niiden johdannaisia. Fytiiniä on harvoin huomattavia määriä.

Sekä teoreettisesti laskien että kokeellisesti osoitettiin, että orgaanisen aineksen fosforin mineraloituminen riippuu mikrobeille käyttökelpoisen hiilen ja orgaanisen fosforin suhteesta. Orgaanista fosforia ei voi mineraloitua, ennen kuin tämä suhde on alentunut suunnilleen 200:ksi. Tämä fosforin biologisen pidättymisen raja-arvo vastaa noin 0.2 % org. P eli 0.5 % org. P_2O_5 sellaisessa orgaanisessa aineksessa, jossa on 50 % hiiltä. Teoriaa sovellettiin turvemaitten fosforitalouteen.

Kasviaineksen humifioituessa tapahtuvat fosforiyhdistysten muutokset viittaavat siihen, että orgaanista fosforia varastoituu maahan lähinnä nukleiinihappoina ja niiden johdannaisina, todennäköisesti rakenteeltaan jonkin verran muuttuneina tai muodostaen proteiinien ja ligniinien kanssa vaikeasti hajaantuvia yhdistyksiä. Vehnänleseitten humifioitumiskokeella osoitettiin, että fytiinin reagoiminen seskvioksidien kanssa on syynä siihen, että maahan voi kerääntyä suuriakin fytiinin määriä huolimatta maahan tulevan orgaanisen aineksen pienestä fytiininpitoisuudesta. Myös kalsiumin läsnäolo hidasti fytiinin mineraloitumista.

Muutamilla puhdasviljelmillä suoritetut orgaanisen aineksen hajoituskokeet vahvistivat käsitystä siitä, että kasvi- ja mikrobiaineksen orgaaniset fosforiyhdistykset eivät vaadi spesifistä hajoittajakasvustoa, vaan useimmat pieneliöt kykenevät mineraloimaan niitä ja käyttämään niitä fosfori-

ravinnokseen. Mikrobeilla näyttää olevan luonteenomainen mineraloimistehonsa, joka kytkeytyy jossain määrin eri lajien typen mobilisoimiskykyyn.

Kalkituskokeitten maanäytteiden ja laboratoriossa suoritettujen muhituskokeitten avulla osoitettiin, että maan orgaanista fosforia mineraloituu suotuisissa olosuhteissa melkoisia määriä. Toimenpiteet, jotka yleensä parantavat mikrobien toimintamahdollisuuksia ja maan kasvukuntoa, edistävät myös maan orgaanisten fosforivarojen hyväksikäyttöä. Etenkin kalkitus vaikuttaa tehokkaasti.

Maan orgaanisen fosforin liukenemista tislattuun veteen tutkittiin useilla koesarjoilla. Orgaanisen fosforin osuus liuenneesta kokonaisfosforista pieneni uuttosuhteen väljentyessä, mutta edusti vielä uuttosuhteessa 1 : 100 yli kolmatta osaa, jopa $^2/_3$ uutteen kokonaisfosforista. Liuenneen orgaanisen fosforin määrä maakiloa kohti oli tällöin 4—52 mg eli 0.2—3 % maan orgaanisen fosforin kokonaismäärästä. Suurin osa veteenliukenevasta orgaanisesta fosforista uuttui jo ensimmäisellä kerralla, seuraavissa uutoissa liukeni jatkuvasti pieni, mutta tasaisena pysyvä määrä. Uutteiden orgaanisen hiilen ja orgaanisen fosforin suhde oli suunnilleen sama kuin maan. Lyhyenä uuttoaikana liuennut orgaaninen fosfori pidättyi uuttoaikaa pidennettäessä nopeammin kuin vastaava epäorgaaninen. Maanäytteen kalkitseminen paransi jossain määrin orgaanisen fosforin liukenemista veteen.

Maan vesiuutteen orgaanisen fosforin ominaisuuksia rajoituttiin selvittämään vain muutamin hydrolysoimiskokein, jolloin todettiin, että eräitten maitten veteenliukenevasta orgaanisesta fosforista lähes puolet saattaa olla helposti hydrolysoituvaa. Mutta väkeväkään happo ei ollut riittävän tehokas mineraloimaan täydellisesti vesiuutteen orgaanista fosforia edes 120° C:ssa. Veteenliukenevan orgaanisen fosforin kolloidiluonteeseen kiinnitettiin huomiota.

Mikrobit lisäsivät pitkäaikaisissa uuttokokeissa etenkin turvemaista liuenneen orgaanisen fosforin määrää pilkkomalla orgaanista ainesta veteenliukeneviksi yhdistyksiksi.

Mikrobit käyttivät solujensa rakentamiseen maan vesiuutteen orgaanista fosforia ja saattoivat mineraloidakin sitä melkoisesti. Hiiliravinnon lisääminen esti mineraloitumisen kokonaan, mutta typen antaminen edisti sitä jossain määrin. Eri mikrobityyppien edustajat kykenivät kaikki käyttämään vesiuutteen orgaanista fosforia ravinnokseen, suurin osa myös mineraloi sitä.

Herneen ja viljakasvien maauuteviljelmillä suoritetut kokeilut osoittivat, etteivät kasvit pysty ilman mikrobien apua käyttämään ravinnokseen maan veteenliukenevia orgaanisia fosforiyhdistyksiä.

Lannoituksen tarpeen määritysmenetelmiä tarkistettaessa todettiin, ettei yleensä tarvitse kiinnittää huomiota liuenneeseen orgaaniseen fosfo-

riin, jos uuttonesteenä käytetään laimeita kivennäishappoja. Sen sijaan orgaaninen fosfori on otettava huomioon sitruunahappo-menetelmissä ja vältettävä sen mineraloitumista epäorgaanista fosfaattia määritettäessä. Tämä on mahdollista esim. tässä työssä käytetyllä menetelmällä.

Laimea kivennäishappo liuottaa 1—7 % maan orgaanisen fosforin kokonaismäärästä, laktaattipuskuri suunnilleen saman verran tai hiukan enemmän, mutta sitruunahappo ainakin kaksi kertaa niin paljon, eräissä tapauksissa jopa kymmenkertaiset määrät.

Kirjallisuusluettelo.

ALLISON, F. E., PINCK, L. A., SHERMAN, M. S. 1941 — Comparative availabilities of organic and inorganic phosphates as shown by the Neubauer method. Jour. Amer. Soc. Agron. 33: 918—926.

ALTEN, F., WANDROWSKY, B. ja KNIPPENBERG, E. 1935 — Beitrag zur Humusbestimmung. Ergebnisse der Agrikulturchemie IV: 61—69.

ARNOLD, C. W. B. ja PAGE, H. J. 1930 — Studies on the carbon and nitrogen cycles in the soil. II. The extraction of the organic matter of the soil with alkali. Jour. Agr. Sci. 20: 460—477.

ARRHENIUS, O. 1929 — Die Phosphatfrage. II. Die Phosphatanalyse. Zeitschr. f. Pflanzenern., Düng. u. Bodenk. A 14: 185—194.

ASO, K. 1904 — On organic compounds of phosphoric acid in the soil. Tokyo Imp. Univ., Col. Agr., Bul. 6: 277—284.

ASO, K. ja YOSHIDA, T. 1909 — On the manurial value of various organic phosphoric compounds. Tokyo Imp. Univ., Jour. Col. Agr. 1: 153—162.

ATKINS, W. R. G. 1924 — The rapid determination of available phosphate in soil by the coeruleomolybdate reaction of Denigès. Jour. Agr. Sci. 14: 192—197.

AUTEN, J. T. 1922 — The organic phosphorus content of some Iowa soils. Soil Sci. 13: 119—124.

—»— 1923 — Organic phosphorus of soils. Soil. Sci 16: 281—294.

AVERILL, H. P. ja KING, C. G. 1926 — The phytin content of foodstuffs. Jour. Amer. Chem. Soc. 48: 724—728.

BARTHOLOMEW, R. P. 1931 — Changes in the availability of phosphorus in irrigated rice soils. Soil Sci. 31: 209—218.

BARTLETT, J. B., RUBLE, R. W. ja THOMAS, R. P. 1937 — The influence of hydrogen peroxide treatments on the exchange capacity of Maryland soils. Soil Sci. 44: 123—138.

BEHRENS, W.-U. 1935 — Die Methoden zur Bestimmung des Kali- und Phosphorsäurebedarfs landwirtschaftlich genutzter Böden. Berlin. 196 s.

VAN BEMMELEN, J. M. 1890 — Die Zusammensetzung der Ackererde nach Anleitung der in den vorigen Abhandlungen mitgeteilten Analysen von gewöhnlichen und vulkanischen Tonböden. Landw. Versuchsstat. 37: 347—373.

BERTRAMSON, B. R. 1942 — Studies on the ceruleomolybdate determination of phosphorus. Soil Sci. 53: 135—141.

—»— ja STEPHENSON, R. E. 1942 — Comparative efficiency of organic phosphorus and superphosphate in the nutrition of plants. Soil Sci. 53: 215—227.

BOBKO, E. 1932 — Die Löslichkeitkurven der Bodenphosphorsäure als Mittel zur Bestimmung der Bodenfruchtbarkeit. Verh. d. 2. Internat. Kongresses f. Bodenkunde, Leningrad—Moskau 4: 103—109.

BONDORFF, K. A. ja STEENBJERG, F. 1932 — Studier over Jordens Fosforsyreindhold I. Jordfosforsyrens Opløselighed. Tidsskrift for Planteavl 38: 273—308.

BOWER, C. A. 1945 — Separation and identification of phytin and its derivatives from soils. Soil Sci. 59: 277—285.

BRAY, R. H. 1929 — A field test for available phosphorus in soils. Illinois Sta. Bul. 337: 589—602. (Ref. Exp. Sta. Rec. 62: 13—14, 1930).

—»— ja KURTZ, L. T. 1945 — Determination of total, organic and available forms of phosphorus in soils. Soil Sci. 59: 39—45.

BURD, J. S. ja MARTIN, J. C. 1923 — Water displacement of soils and the soil solution. Jour. Agr. Sci. 13: 265—295.

—»— —»— 1924 — Secular and seasonal changes in the soil solution. Soil Sci. 18: 151—167.

CHAMINADE, R. 1944 — Les formes du phosphore dans le sol. Nature et rolé des complexes phosphohumiques. Ann. Agron. 14: 1—53.

—»— 1946 — Nouvelles recherches sur les composés phosphohumiques. Ann. Agron. 16: 229—240.

CHANG, S. C. 1939 — The transformation of phosphorus during the decomposition of plant materials. Soil Sci. 48: 85—99.

—»— 1940 — Assimilation of phosphorus by a mixed soil population and by pure cultures of soil fungi. Soil Sci. 49: 197—210.

CHAPMAN, H. D. 1932 — Studies on the blue colorimetric method for the determination of phosphorus. Soil Sci. 33: 125—134.

CHOLODNY, N. 1930 — Über eine neue Methode zur Untersuchung der Bodenmikroflora. Arch. Mikrob. 1: 620—632.

CONRAD, J. P. 1939 — Retention of some phosphorus compounds by soils as shown by subsequent plant growth. Jour. Agr. Res. 59: 507—518.

CRAMÉR, H. 1946 — Mathematical methods of statistics. Princeton 575 s.

DAMSGAARD-SØRENSEN, P. 1946 — Studier over Jordens Fosforsyreindhold. IV. Det organisk bundne Fosfor. Tidsskrift for Planteavl 50: 653—675.

DAS, S. 1945 — The combined action of organic matter and phosphatic fertilizers in soils. Indian Jour. Agr. Sci. 15: 42—47. (Ref. Soils and Fertilizers IX: 15, 1946.)

DE TURK, E. E., HOLBERT, J. R. ja HOWK, B. W. 1933 — Chemical transformations of phosphorus in the growing corn plant, with results on two first-generation crosses. Jour. Agr. Res. 46: 121—141.

DEAN, L. A. 1938 — An attempted fractionation of the soil phosphorus. Jour. Agr. Sci. 28: 234—246.

DENIGÈS, G. 1920 — Réaction de coloration extrêment sensible des phosphates et des arséniates. Ses applications. Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris). 171: 802—804.

DICKMAN, S. R. ja DE TURK, E. E. 1938 — A method for the determination of the organic phosphorus of soils. Soil Sci. 45: 29—39.

DOX, A. W. 1911 — The phosphorus assimilation of Asp. niger. Jour. Biol. Chem. 10: 77—80.

—»— ja GOLDEN, R. 1911 — Phytase in lower fungi. Jour. Biol. Chem. 10: 183—186.

DYER, D. 1894 — On the analytical determination of the probably available mineral plant food in soils. Jour. Chem. Soc. 65: 115—167. (Ref. Biedermanns Centralbl. 23: 799, 1894.)

DYER, W. J. ja WRENSHALL, C. L. 1941 a — Organic phosphorus in soils: I. The extraction and separation of organic phosphorus compounds from soil. Soil Sci. 51: 159—170.

—»— —»— 1941 b — Organic phosphorus in soils: III. The decomposition of some organic phosphorus compounds in soil cultures. Soil Sci. 51: 323—329.

—»— —»— ja SMITH, G. R. 1940 — The isolation of phytin from soil. Science 91: 319—320.

EGGERTZ, C. G. 1888 — Studien und Untersuchungen über die Humuskörper der Acker- und Moorerde. Medd. från kongl. Landbr. Akad. Experimentalfält Nr. 3. (Ref. Biedermanns Centralbl. 18: 75—80, 1889).

—»— ja NILSON, L. F. 1889 — Chemische Untersuchung von Moor- und Torfböden. Medd. från kongl. Landbr. Akad. Experimentalfält Nr. 7. (Ref. Biedermanns Centralbl. 18: 664—668, 1889.)

EGNÉR, H. 1932 — Metod att bestämma lättlöslig fosforsyra i åkerjord. Medd. Nr. 425 från Centralanst. för försöksv. på jordbruksomr. Stockholm, 36 s.

FLIEG, O. 1930 — Untersuchungen über Herstellung und Wirkung von »künstlichem Stallmist». Zeitschr. f. Pflanzenern., Düng. und Bodenk. B 9: 193—207.

FORBES, E. B. ja KEITH, M. H. 1914 — A review of the literature of the phosphorus compounds in animal metabolism. Ohio Agr. Exp. Sta. Techn. Bul. No. 5, 748 s.

FUNATSU, T. 1906 — On different forms of phosphoric acid in press cakes. Tokyo Imp. Univ., Col. Agr., Bul. 7: 457—459.

GORTNER, R. A. ja SHAW, W. M. 1917 — The organic matter of the soil: IV. Some data on humus-phosphoric acid. Soil Sci. 3: 99—111.

HECK, A. F. 1934 — A method for the determination the capacity of a soil to fix phosphorus in difficultly available form. Soil Sci. 37: 477—482.

—»— ja WHITING, A. L. 1927 — The assimilation of phosphorus from phytin by red clover. Soil Sci. 24: 17—29.

HEIN, Fr., BURAWOY, I. ja SCHWEDLER, H. 1936 — Zur Kenntnis des Molybdän-Blaus. Kolloid-Zeitschr. 74: 35—45.

HENRICI, A. T. 1930 — Molds, yeasts and actinomycetes. A handbook for students of bacteriology. New York, 296 s.

—»— 1934 — The biology of bacteria. An introduction to microbiology. Boston 427 s.

HILBERT, G. E., PINCK, L. A., SHERMAN, M. S. ja TREMEARNE, T. H. 1938 — Organic phosphates: I. Fixation studies with three different soil types. Soil Sci. 46: 409—418.

HOAGLAND, D. R. 1925 — Physiological aspects of soil solution investigations Hilgardia 1: 227—257.

HOBSON, R. P. ja PAGE, H. J. 1932 — Studies on the carbon and nitrogen cycles in the soil. VI. The extraction of the organic nitrogen of the soil with alkali. Jour. Agr. Sci. 22: 297—299.

KIDA, Y. 1909 — Influence of rice bran upon the manurial value of phosphoric acid contained in oil cakes. Tokyo Imp. Univ., Jour. Col. Agr. 1: 367—379.

KNOWLES, F. ja WATKIN, J. E. 1932 — The amounts and distribution of some phosphorus and nitrogen compounds in wheat during growth. Jour. Agr. Sci. 22: 755—766.

KOCH, A. ja OELSNER, A. 1922 — Über Nucleoproteid spaltende Bakterien und ihre Bedeutung für die Erschliessung des Phosphorkapitals im Ackerboden. Biochem. Zeitschr. 134: 76—96.

KURTSCHATOW, P. ja PIL, J. 1935 — Organischer Phosphor im Boden und die Methodik seiner quantitativen Feststellung. Samml. d. Arb. d. Sektors f. Agrotechnik u. Chemisation 119. Krasnodar. (Ref. Biedermanns Zentralbl. A 65: 578, 1935—36.)

KÜHLMORGEN-HILLE, G. 1928 — Vergleichende Prüfung der Methoden zur Ermittelung der Keimzahl im Boden. Zbl. Bakt. II 74: 497—519.

König, J. ja Hasenbäumer, J. 1924 — Die Ermittelung des Düngungsbedürfnisses des Bodens. Zeitschr. f. Pflanzenern., Düng. u. Bodenk. B 3: 497—532.

—»— —»— 1926 — Ermittelung des Düngungsbedürfnisses des Bodens. Zeitschr. f. Pflanzenern., Düng. u. Bodenk. B 5: 443—468.

Köttgen, P. 1940 — Über das Zurückgehen und die Verteilung der Phosphorsäure verschiedener organischer und anorganischer Phosphatdünger im podsoligen Boden. Bodenk. u. Pflanzenern. 18: 108—128.

Lemmermann, O. ja Fresenius, L. 1927 — Die Ermittelung des Düngerbedürfnisses der Böden für Phosphorsäure mit Hilfe der Zitratmethode. Zeitschr. f. Pflanzenern., Düng. u. Bodenk. B 6: 163—178.

—»— —»— 1930 — Die Bestimmung des Düngungsbedürfnisses der Böden für Phosphorsäure nach der Zitronensäuremethode. Zeitschr. f. Pflanzenern., Düng. u. Bodenk. A 15: 249—258.

Lesch, W. 1931 — Die Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure des Bodens auf kolorimetrischem Wege. Zeitschr. f. Pflanzenern., Düng. u. Bodenk. A 21: 222—231.

Lockett, J. L. 1938 — Nitrogen and phosphorus changes in the decomposition of rye and clover at different stages of growth. Soil Sci. 45: 13—24.

Lohmann, K. 1928 a — Über die Isolierung verschiedener natürlicher Phosphorsäureverbindungen und die Frage ihrer Einheitlichkeit. Biochem. Zeitschr. 194: 306—327.

—»— 1928 b — Über das Vorkommen und den Umsatz von Pyrophosphat in Zellen. I. Nachweis und Isolierung des Pyrophosphats. Biochem. Zeitschr. 202: 466—493.

Löhnis, F. 1935 — Handbuch der landwirtschaftlichen Bakteriologie. Band II Dünger- und Bodenbakteriologie. Berlin, 791 s.

Mattson, S. 1946 — The cookability of yellow peas. Acta Agric. Suecana 2: 185—231.

Michael, G. 1939 — Phosphorsäurefraktionen in Haferkorn und Spinatblättern in Abhängigkeit von verschiedener Phosphorsäuredüngung. Bodenk. u. Pflanzenern. 14: 148—171.

—»— ja Heidecker, L. 1940 — Ein weiterer Beitrag zur Frage der Veränderlichkeit der Phosphorsäurefraktionen im Spinat in Abhängigkeit von verschiedener Phosphorsäuredüngung. Bodenk. u. Pflanzenern. 17: 358—372.

Mitsuta, R. 1909 — On the availability of phosphoric acid in various forms in Herring-guano. Tokyo Imp. Univ., Jour. Col. Agr. 1: 163—165.

Myers, H. E. 1941 — Some physicochemical aspects of soil aggregates. Soil Sci. 52: 469—480.

Nannes, G. 1899 — Zur Frage über die Verbindungsformen der Phosphorsäure in der Moorerde. Journ. f. Landw. 47: 45—48.

Němec, A. 1928 — Ein neues rasches Verfahren zur Ermittlung der Phosphorsäuredüngungsbedürftigkeit der Ackerböden. Fortschr. Landw. 3: 919—924.

—»— Lanik, J. ja Koppová, A. 1930 — Kolorimetrisches Verfahren zur Bestimmung der zitratlöslichen Bodenphosphorsäure. Zeitschr. f. Pflanzenern., Düng. u. Bodenk. A 18: 315—323.

Neubauer, E. 1933 — Versuche nach der Keimpflanzenmethode über den Unterschied der Aufnehmbarkeit anorganischer und organischer Phosphorformen. Landw. Versuchsstat. 114: 225—294.

Northrop, J. H. ja Nelson, J. M. 1916 — The phosphoric acid in starch. Jour. Amer. Chem. Soc. 38: 472—479.

OMELIANSKI, W. 1906 — Ueber Methanbildung in der Natur bei biologischen Prozessen. Cbl. Bakter. II. 15: 673—687.

OSTWALD, W. 1922 — Kleines Praktikum der Kolloidchemie. Dresden und Leipzig, 159 s.

PARKER, F. W. 1925 — The absorption of phosphate by Pasteur-Chamberland filters. Soil Sci. 20: 149—158.

—»— ja FUDGE, J. F. 1927 — Soil phosphorus studies: I. The colorimetric determination of organic and inorganic phosphorus in soil extracts and the soil solution. Soil Sci. 24: 109—117.

PEARSON, R. W. 1940 — Determination of organic phosphorus in soils. Indus. and Engin. Chem., Anal. Ed. 12: 198—200.

PIERRE, W. H. ja PARKER, F. W. 1926 — The use of collodion sacks in obtaining clear soil extracts for the determination of the water-soluble constituents. Soil. Sci. 23: 13—33.

—»— —»— 1927 — Soil phosphorus studies: II. The concentration of organic and inorganic phosphorus in the soil solution and soil extracts and the availability of the organic phosphorus to plants. Soil. Sci. 24: 119—128.

POTTER, R. S. ja BENTON, T. H. 1916 — The organic phosphorus of soil. Soil Sci. 2: 291—298.

—»— ja SNYDER, R. 1916 — Soluble non-protein nitrogen of soil. Jour. Agr. Res. 6: 61—64.

—»— —»— 1918 — The organic phosphorus of soil. Soil Sci. 6: 321—332.

PURI, A. N. ja SARUP, A. 1937 — The destruction of organic matter in the preliminary treatment of soils for mechanical analysis. Soil Sci. 44: 87—89.

RIPPEL, A. 1933 — Vorlesungen über Bodenmikrobiologie. Berlin, 161 s.

ROGERS, H. T. 1942 — Dephosphorylation of organic phosphorus compounds by soil catalysts. Soil. Sci. 54: 439—446.

—»— PEARSON, R. W. ja PIERRE, W. H. 1942 — The source and phosphatase activity of exoenzyme systems of corn and tomato roots. Soil Sci. 54: 353—366.

ROSE, A. R. 1912 — The influence of phytin on seedlings. Science 35: 393.

RUSSELL, E. J. ja PRESCOTT, J. A. 1916 — The reaction between dilute acids and the phosphorus compounds of the soil. Jour. Agr. Sci. 8: 65—110.

SAARINEN, P. 1938 — Fosforihapon määräämisestä veressä. Maataloustiet. aikak. 10: 128—139.

SALONEN, M. 1941 — Fosforin esiintymismuodoista Suomen maalajeissa. Acta Agr. Fennica 48, Helsinki, 120 s.

—»— 1946 — Kalkituksen vaikutuksista maaperän orgaaniseen ja helppoliukoiseen fosforiin. Maataloustiet. aikak. 18: 1—10.

SAUERLANDT, W. 1934 — Düngungsversuche mit organisch gebundener Phosphorsäure. Zeitschr. f. Pflanzenern., Düng. u. Bodenk. A 34: 110—125.

SCHÄFFNER, A. 1931 — Bestandteile und Zusammensetzung des Pflanzenkörpers. Stickstoffhaltige organische Stoffe. In HONCAMP, F. 1931 — Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre I: 131—180.

SCHARRER, K. ja KELLER, B. 1940 — Über Verteilung, Mineralisation und Absorption organischer Phosphorsäureverbindungen im Boden. Bodenk. u. Pflanzenern. 19: 109—124.

SCHMOEGER, M. 1896 — Untersuchungen über einige Bestandteile des Moores. Landw. Jahrb. 25: 1025—1050.

SCHOLLENBERGER, C. J. 1918 — Organic phosphorus of soil: Experimental work on methods for extraction and determination. Soil Sci. 6: 365—395.

—»— 1920 — Organic phosphorus content of Ohio soils. Soil Sci. 10: 127—141.

SCHREINER, O. 1923 — Organic phosphorus in soils. Jour. Amer. Soc. Agron. 15: 117—124.

SCHULOW, Iw. 1913 — Versuche mit sterilen Kulturen höherer Pflanzen. Bericht Deutsch. Botan. Ges. 31: 97—109.

SCHULZE, E. ja WINTERSTEIN, E. 1910 — Phosphatide. Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden II: 256—269.

SHOREY, E. C. 1913 — Some organic soil constituents. U. S. Dept. Agr. Bur. Soils Bul. 88. 41 s.

DE 'SIGMOND, A. 1907 — Chemical method for the determination of the available phosphoric acid in soils. Jour. Amer. Chem. Soc. 29: 929—936.

SIMON, K. 1936 — Die charakteristischen Humusstoffe, ihre Beurteilung und ihre Bedeutung im Stalldünger. Bodenk. u. Pflanzenern. 1: 257—301.

SMITH, G. R., DYER, W. J., WRENSHALL, C. L. ja DE LONG, W. A. 1939 — Further observations on the determination of phosphate by photoelectric colorimetry. Canad. Jour. Res. B. 17: 178—191.

SOKOLOV, D. F. 1944 — The presence of phosphatide phosphorus in soils. Priroda No. 5—6: 105—107. (Ref. Soils and Fertilizers IX: 15, 1946.)

SPENCER, V. E. ja WILLHITE, F. M. 1944 — Phosphate studies: II. Chemical availability of phosphorus in various organic and inorganic carriers, as indicated by the Neubauer test. Soil Sci. 58: 151—161.

STOKLASA, J. 1895 — Die Assimilation des Lecithins durch die Pflanze. Sitz. Ber. d. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Mathem. naturw. 104, Abt. I: 712—722.

—»— 1911 — Biochemische Kreislauf des Phosphations im Boden. Cbl. Bakt. II 29: 358—519.

SUZUKI, U. ja YOSHIMURA, K. 1906 — Ueber die Verbreitung von »Anhydro-Oxy-Methylen-diphosphorsauren Salzen» oder »Phytin» in Pflanzen. Tokyo Imp. Univ., Col. Agr., Bul. 7: 495—502.

—»— —»— ja TAKAISHI, M. 1906 — Ueber ein Enzym »Phytase», das »Anhydro-oxy-methylen-diphosphorsäure» spaltet. Tokyo Imp. Univ., Col. Agr., Bul. 7: 503—512.

TANAKA, I. 1931 — Studien über die Ernährung der höheren Pflanzen mit den organischen Verbindungen. Japan. Jour. Bot. 5: 323—350. (Ref. Biedermanns Zbl. A 62: 43, 1932—33.)

THORNTON, H. G. ja TAYLOR, C. B. 1935 — Short-period fluctuations in bacterial numbers in soil. Trans. Third Int. Congr. Soil Sci. I: 175—179.

TISCHER, J. 1934 — Über die Bestimmung der Phosphorsäure mittels der Phosphor-Molybdenblau-Methode und deren Anwendung auf Pflanzenaschen. Zeitschr. f. Pflanzenern., Düng. u. Bodenk. A 33: 192—242.

TOTTINGHAM, W. E. ja HOFFMAN, C. 1913 — Nature of the changes in the solubility and availability of phosphorus in fermenting mixtures. Wisconsin Agr. Exp. Sta., Res. Bul. 29: 273—321.

TRUOG, E. 1930 — The determination of the readily available phosphorus of soils. Jour. Amer. Soc. Agron. 22: 874—882.

—»— ja MEYER, A. H. 1929 — Improvements in the Denigès colorimetric method for phosphorus and arsenic. Ind. and Eng. Chem., Anal. Ed. 1: 136—139.

TSUDA, S. 1909 — On the different forms of phosphoric acid in organic manures. Tokyo Imp. Univ., Jour. Col. Agr. 1: 167—170.

TUORILA, P. 1945 — Några problem rörande kalkningsfrågan. Svenska Vall- och Mosskulturföreningens Kvartalskrift 7: 83—101.

—»— TAINIO, A. ja TETÄSVUORI, A. 1939 — Suomen viljelysmaiden kalkitustarpeesta. Valt. maatalouskoet. julk. No 104, 529 s.

TUORILA, P. ja TERÄSVUORI, A. 1933 — Untersuchungen über die Anwendbarkeit der bodenanalytischen Methoden für die Bestimmung des Düngerbedürfnisses. I. Der Phosphorsäuregehalt von salpetersauren Bodenauszügen und die mit Phosphatdüngung erzielten Heumehrerträge. Valt. maatalouskoet. julk. No 56, 68 s.

WAKSMAN, S. A. 1924 — Influence of microorganisms upon the carbon-nitrogen ratio in the soil. Jour. Agr. Sci. 14: 555—562.

—»— 1927 — Principles of soil microbiology. London, 897 s.

—»— ja CORDON, T. C. 1938 — A method of studying decomposition of isolated lignin, and the influence of lignin on cellulose decomposition. Soil Sci. 45: 199—206.

—»— ja STEVENS, K. R. 1930 — A system of proximate chemical analysis of plant materials. Ind. and Eng. Chem., Anal. Ed. 2: 167—173.

—»— UMBREIT, W. W. ja CORDON, T. C. 1939 — Thermophilic Actinomycetes and fungi in soils and composts. Soil. Sci. 47: 37—61.

VALMARI, J. 1912 — Untersuchungen über die Lösbarkeit und Zersetzbarkeit der Stickstoffverbindungen im Boden. Acta Agr. Fennica 3, 93 s.

WARD, R. R. 1933 — The colorimetric determination of phosphorus in citric acid extracts of soils. Soil Sci. 35: 85—97.

WEBSTER, J. E. 1928 — Phosphorus distribution in grains. Jour. Agr. Res. 37: 123—125.

WEISSFLOG, J. ja MENGDEHL, H. 1933 — Studien zum Phosphorstoffwechsel in der höheren Pflanzen. III. Aufnahme und Verwertbarkeit organischer Phosphorsäureverbindungen durch die Pflanze. Planta 19: 182—241.

WHITING, A. L. ja HECK, A. F. 1926 — The assimilation of phosphorus from phytin by oats. Soil Sci. 22: 477—493.

VINCENT, H. 1938 — Organic combinations of phosphorus in acid soils. Recherches Fertilisation Sta. Agron., Min. Agr. 11: 38—39. (Ref. Chem. Abs. 32: 9368.)

—»— 1944, Utilisation des réserves d'acide phosphorique des sols. Compt. Rend. Acad. Agric. 30: 181—183. (Ref. Soils and Fertilizers IX: 15, 1946.)

VIRTANEN, A. I. ja PULKKI, L. 1933 — Biochemische Untersuchungen über Bakteriensporen. Arch. Mikrob. 4: 99—122.

v. WRANGELL, M. ja HAASE, W. 1926 — Über den Phosphorsäuregehalt natürlicher Bodenlösungen. Landw. Jahrb. 63: 707—738.

WRENSHALL, C. L. ja DYER, W. J. 1939 — A method for the determination of organic phosphorus in soils and soil extracts. Canad. Jour. Res. B 17: 199—205.

—»— —»— 1941 — Organic phosphorus in soils: II. The nature of the organic phosphorus compounds. A. Nucleic acid derivatives. B. Phytin. Soil Sci. 51: 235—248.

—»— —»— ja SMITH, G. R. 1940 — Recent studies on the nature of soil organic phosphorus. Sci. Agr. 20: 266—271.

—»— ja MC KIBBIN, R. R. 1938 — Pasture studies XIII. The utilization of native and applied phosphorus by pasture crops. Sci. Agr. 18: 606—619.

VUORINEN, J. 1946 — Maaperän humuksen määrittämisestä. Maataloustiet. aikak. 18: 11—24.

YOSHIDA, R. K. 1940 — Studies on organic phosphorus compouds in soil; isolation of inositol. Soil Sci. 50: 81—90.

Summary:

On the organic phosphorus in cultivated soils.

Armi Kaila

Agricultural Experiment Station, Department of Agricultural Chemistry and Physics. Tikkurila, Finland.

The object of the present investigation was to elucidate the properties and value of the organic phosphorus complex in Finnish soils. No attempt has been made to isolate or identify various phosphorus compounds from the soil, but the complex has been treated as a whole. Factors influencing on the quantity, formation and mineralization of the organic phosphorus complex have been investigated particularly from the standpoint of microbiology, because of the important role of micro-organisms in the synthesis and decomposition of soil organic matter. Particular attention was paid to the easily soluble part of the organic phosphorus complex.

The material of this investigation included 12 soil samples (from the ploughing layer) representing the most important soil types of Finland, and in addition to these 100 samples from fertilizing experiments from different parts of the country, and further some samples from liming experiments.

For the determination of the inorganic phosphorus the method of Denigès (1920) was modified to be more independent on the time between the reduction and the comparison of the colour, and more sensible to lower phosphate concentrations. The extract to be analyzed was first diluted to 30 ml and the acidity adjusted to 2/3-n with H_2SO_4. 5 ml of molybdate reagent (14 mg $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\ H_2O$ pro 1 l of 1-n H_2SO_4) were then added and the reduction performed with 0.5 ml of $SnCl_2$-solution (100 mg of Sn pro 1 ml conc. HCl, filled to 10 ml). The intensity of the blue colour was measured 10—25 min. after reduction with the colorimeter of Lange, and always a series of known P_2O_5-solutions was measured for the calculation of the extinction equation. The error of the determination could be kept below 0.01 mg P_2O_5/l in pure KH_2PO_4-solutions. The dissolved organic matter did not interfere with the determination of phosphorus unless the extract had so dark colour that the value of its own absorption was above 0.7 %. In such cases it has to be taken into consideration and the value substracted from the absorption value of the reduced solution. The solution to be analyzed must not contain more than 0.03 equiv. HCl, 0.1 equiv. HNO_3, 0.03 equiv. Na_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$ or K_2SO_4, 0.02 equiv. $MgSO_4$ or 0.01 equiv. $Al_2(SO_4)_3$ per liter. The ferric ion was interfering in concentrations above 10 mg/l, if the solution contained only 0.2 mg P_2O_5/l, but already in concentration of 4 mg/l by 1 mg P_2O_5/l. The dilution of the solution was usually the best way to avoid these errors.

The organic phosphorus of the extracts was determined by substracting the value of the inorganic phosphorus from the value of the total phosphorus obtained for the ash solution of the evaporated extracts. The total organic phosphorus of the soil was determined by a modified method of the acid-alkali extraction developed by WRENSHALL and DYER (1939).

The results obtained from the analysis show, that the organic phosphorus complex of Finnish cultivated soils is quite remarkable (Table 3): in 30 sand and silt samples there were 680 ± 260 mg/kg representing 1 580 ± 540 kg/ha and 42 ± 14 % of the total P_2O_5 dissolved during the extraction; in 40 loam and clay soils the values were 880 ± 270 mg/kg, 1 930 ± 560 kg/ha and 40 ± 10 %, and in 30 peat soils 1 360 ± 680 mg/kg, 1 190 ± 520 kg/ha and 61 ± 15 % respectively.

Statistical investigation of the material of these 100 soils with the best linear regression method (CRAMÉR 1946, p. 302) gave following results: The relative quantity of organic phosphorus (per cent of the total soluble P_2O_5) is mainly dependent on the carbon content of the soil (partial correlation coefficient being $r = 0.494$, after removal of any part of the variation due to the influence of pH and N content), but not at all on the nitrogen content (partial correlation coefficient $r = 0.058$) or on the pH (partial correlation coefficient $r = -0.118$). The regression equation between the values of organic phosphorus in per cent of total soluble phosphorus, x_1, and carbon content (%), x_2, nitrogen content (‰), x_3, and pH, x_4, was

$$x_1 = 0.623\ x_2 + 0.146\ x_3 - 2.72\ x_4 + 51.8.$$

The absolute amount of organic phosphorus is dependent on the carbon content (partial correlation coefficient $r = 0.545$, when the influence of total soluble P_2O_5-content and of pH eliminated) and on the quantity of the total soluble phosphorus (partial correlation coefficient $r = 0.639$, with respect to the values of carbon content and pH) but not on the reaction (partial correlation coefficient $r = 0.147$). The regression equation was

$$x_1 = 15.8\ x_2 + 0.282\ x_3 - 30.0\ x_4 + 328,$$

where x_1 = org. P_2O_5 mg/kg, x_2 = C %, x_3 = tot. P_2O_5 mg/kg and x_4 = pH. The accordance of calculated and real values was rather good, the multiple correlation coefficients being $r = 0.690$ in the first case, and $r = 0.808$ in the second case. Values obtained when these equations were applied to the 12 experiment soils were not in the same extent satisfactory (Table 5). On the basis of these results it was assumed, that the content of available carbon in the soil is one of the primary factors on which the absolute and relative amounts of organic phosphorus are dependent, and that the fate of this is attached to the energy metabolism of the soil microbes. The ratio C/org.P was found to be in the sand soils 151 ± 64, in clay soils 115 ± 37 and in the peat soils 701 ± 356. The correlation between the ratios C/org. P and C/N was $r = 0.888 \pm 0.022$ indicating accumulation or organic phosphorus in the soil during the humification. There seems to be in the soil a tendency to a certain ratio of C % to the content of organic P % as well as to a constant ratio C/N, the former being approximately 100—150. The humus nitrogen seems to be mineralized more rapidly than the organic phosphorus, although the correlation between C/N and N/org. P is not clear: $r = 0.348 \pm 0.088$.

The organic phosphorus of soil must be considered rather easily soluble, since the acid-alkali extraction used for the determination of the total organic phosphorus only dissolves approximately one half of the total organic carbon of the soil (Table 6).

In order to elucidate the formation of the organic phosphorus complex the phosphorus constituents of organic matter forming the sources of organic soil phosphorus were taken up for experimental study. An analytical procedure was developed for determination of the inorganic P, phosphatide P, water soluble organic P, HCl-soluble organic P representing mainly phytin, NaOH-soluble organic P and the phosphorus in the residue of extractions representing nucleic acids and their derivatives. The material was extracted successively in ratio of 1 : 50, twice with hot absolute ethanol, cold distilled water, 0.5 n HCl and 0.25 n NaOH. It was found that a large part of the phosphorus in vegetable matter, microbial cells and dung (Tables 8, 9 and 10) is found in the form of inorganic compounds or nucleotides. A few samples only, viz. wheat bran, *Actinomyces violaceus ruber* and hen dung contained phytin in remarkable quantities. The organic phosphorus complex of the soil may be considered very stabil, since only comparatively small amounts of phosphorus are annually coming in organic form into the soil.

It was shown both with theoretical calculations and with experimental results, that the mineralization of organic phosphorus in materials undergoing decomposition are dependent on the ratio of carbon, available for microorganisms, to the organic phosphorus content, the critical value being C/org.P = 200 or 0.2 % org.P in organic matter containing 50 % C. With this ratio higher than 200, or the percentage of organic phosphorus below 0.2, biological absorption of inorganic phosphorus in the system will occur (Tables 11 and 12). This idea was applied to the conditions in Finnish peat soils and shown, that one reason for their appreciable phosphorus requirement in spite of their high phosphorus content may be found in the biological absorption of all available phosphorus by microorganisms utilizing the peat humus as a source of carbon.

Because of the fact that the nucleotide content of vegetable matter and dung is highly increased during the humification (Table 14), it was assumed that the organic phosphorus is accumulated in the soil as nucleotides probably different from those occuring in the original materials, perhaps as unsoluble complex compounds with lignins and proteins. It was shown by humification experiments made with wheat bran in the presence of various cations in the form of nitrates, that sesquioxide ions distinctly retard the mineralization of phytin (Table 15), thus offering an explanation for the remarkable accumulation of it in the soil in spite of the small amounts finding they way into the soil.

Results yielded by some humification experiments with pure cultures of various microorganisms (Tables 16 and 17) corroborated the opinion, that the organic phosphorus compounds in plant material, microbes and animal residues do not require a specific destructive flora. Numerous microorganisms may be able to mineralize them and utilize their phosphorus. It was assumed, that the microbes may have this capacity of destruction characteristic of every species and connected to a certain extent with the ability to nitrogen mobilization.

It has been shown above, that the existence of the soil organic phosphorus complex is dependent firstly on the carbon content of the soil and on the energy metabolism of microbes, and secondly on the fact, that some of the organic phosphorus compounds are accumulating in the soil as complexes resistant to further decomposition. The increase of pH may, stimulating the activity of the microbes, cause decrease in the available carbon content of the soil and therefore advance the mineralization of the organic soil phosphorus. It is possible that the phytin absorbed by Fe and Al or probable by some proteins may be made more soluble by the rise of the pH. It was shown by using the soil samples from some field experiments that the organic phosphorus content of the plots having received

$CaCO_3$ 8 000 kg/ha was after three years a little smaller than that of those without liming (Table 18). The mineralization of the organic phosphorus was the more effective the larger the amounts of lime were (Table 19). In some laboratory experiments it was shown that in addition to liming the fertilization with K, N and P as well as with manure may increase the rate of mineralization of the organic phosphorus in soil (Tables 20 and 21).

The dissolution of the organic soil phosphorus in distilled water was investigated with several experiments. The extracts were made by shaking the soil samples in distilled water and filtering through paper and a layer of soil under suction. It was shown, that the organic phosphorus in the extracts represented a considerable part of the dissolved phosphorus in the 12 experiment soils, the relative amounts decreasing by the reduction of the ratio of extraction (Table 22). The organic phosphorus dissolved during half an hour represents relatively large amounts: with an extraction ratio of 1 : 100, 4—52 mg/kg or 9—70 kg/ha, which corresponds 0.2—3.0 % of the total organic phosphorus of the soils. The largest part of the water soluble organic phosphorus can be extracted already at the first time (Tables 23 and 24). The ratio of organic carbon to organic phosphorus in the first extracts was nearly the same as in the soil but later became larger in some samples. The organic phosphorus dissolved during 30 minutes was adsorbed by the soil sooner than the inorganic phosphorus by prolonged extraction (Table 25). Liming of the soil may increase a little the solubility of its organic phosphorus in water (Table 26).

The properties and composition of the organic phosphorus in water extracts were elucidated only with some hydrolyzation experiments. It was shown, that nearly one half of the water soluble organic phosphorus in some soils may be easily hydrolyzed (Table 28). But not even the strong acid (2 n H_2SO_4) at 120° C was effective enough to mineralize all of the organic phosphorus (Table 27). Some attention was paid on the colloidal properties of the organic phosphorus in water extracts. It seems, however, that the extracts prepared with the procedure described above may not contain large amounts of inorganic phosphorus that is absorbed so strongly by soil colloids that it could be determined as organic.

The microbes were able to dissolve appreciable amounts of organic phosphorus from soil samples, thoroughly washed with distilled water, in prolonged extraction experiments (Table 29). Addition of 1 % glucose to the suspension advanced the dissolution particularly in clay soils, NH_4NO_3 at first suppressed it (Table 30).

It was shown with incubation experiments, that the organic phosphorus of water extracts was available for the microbes (Table 31), and could be mineralized by their enzymes. If glucose was added to the extracts the inorganic phosphorus and probably also a large part of the organic compounds were absorbed biologically by microorganisms; the addition of nitrogen sources seems to have an opposite effect, probably by advancing the activity of the microbes and the decomposition of carbon compounds (Table 32). In the pure culture studies made by some common soil organisms (Table 33) all the species were able to take their phosphorus from water soluble organic compounds, although there were remarkable differences between them. Most species were able to mineralize it too.

Some preliminary experiments with water extract cultures with pea and cereals as test plants yielded results according to which the plants do not take their phosphorus from the organic compounds of the water extract without the mineralizing activity of microbes (Table 34).

It was established by controlling of some laboratory methods for the determination of phosphorus requirement that with a weak mineral acid as extraction

solution the dissolved organic phosphorus has no influence upon the results. But if citric acid is used the dissolved organic phosphorus has to be taken into consideration and the mineralization of it during the determination must be prevented. This is possible for example by using of scale solutions containing equal quantities of citric acid.

The dilute mineral acid dissolved 1—7 % of the total organic phosphorus in soil, the lactate buffer nearly the same or a little more. The dissolution of the organic phosphorus by citric acid was at least twice, in some cases even more than ten times that by the mineral acid solutions.
